

10/532137

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/13534

23.10.03

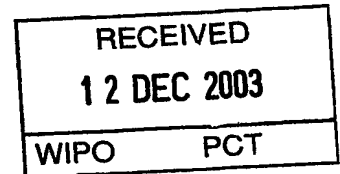
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-356962
[ST. 10/C]: [JP2003-356962]

出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社

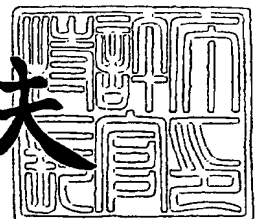


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3098548

【書類名】 特許願
【整理番号】 257533
【提出日】 平成15年10月16日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 63/06
G03G 9/097

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 三原 知恵子

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 見目 敬

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 古崎 眞也

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 福井 樹

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 矢野 哲哉

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 本間 務

【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100123788
【弁理士】
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】
【識別番号】 100088328
【弁理士】
【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】
【識別番号】 100106297
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】
【識別番号】 100106138
【弁理士】
【氏名又は名称】 石橋 政幸

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-310249
【出願日】 平成14年10月24日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 201087
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

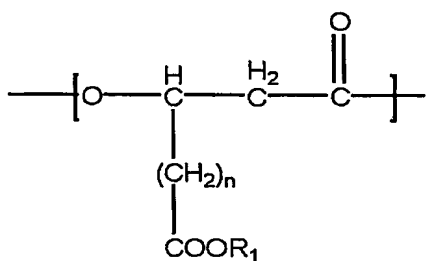
【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	0305903	

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤であって、化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸ユニットのうちの少なくとも1種類のユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを含むことを特徴とする荷電制御剤。

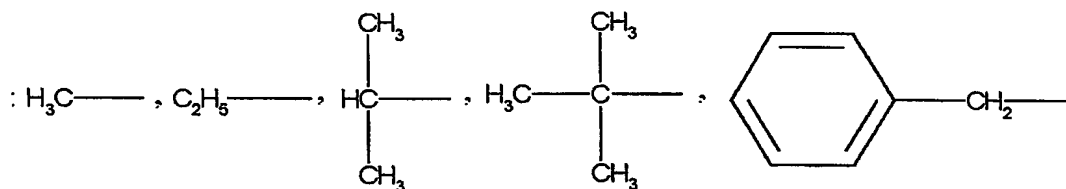
【化 1】



$$n = 1-8 \quad (1)$$

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₁は、H原子、Na原子、K原子、または

【化 2】

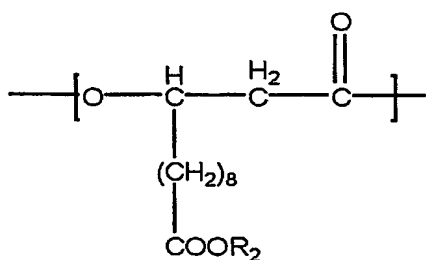


である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR₁は、ユニット毎に異なってもよい。)

【請求項 2】

前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸ユニットが、化学式(2)：

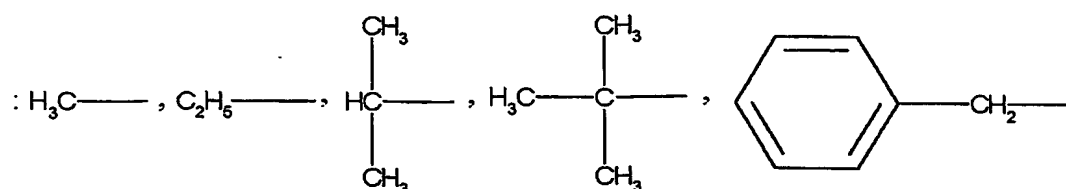
【化 3】



(2)

に示す3-ヒドロキシ-11-カルボキシウンデカン酸ユニット(R₂は、H原子、Na原子、K原子、または

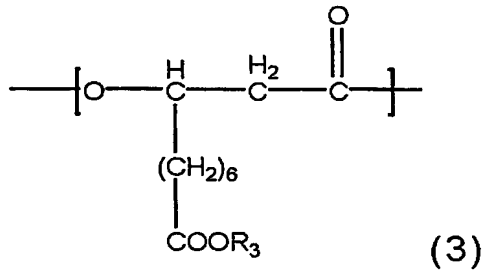
【化 4】



であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

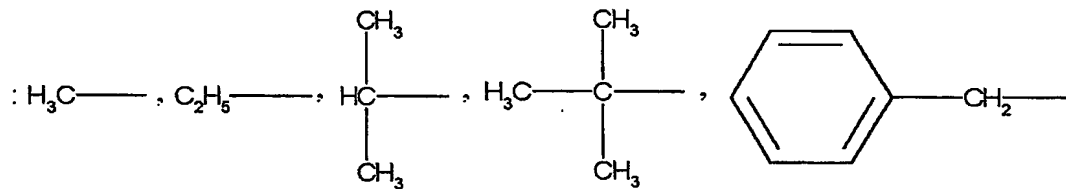
化学式(3)：

【化5】



に示す 3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸ユニット(R_3 は、H原子、Na原子、K原子、または

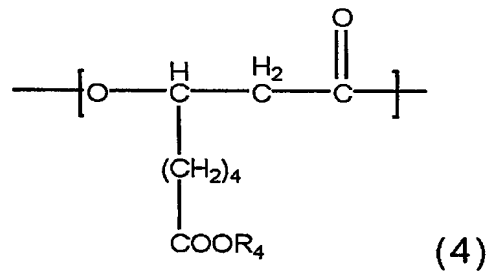
【化6】



であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

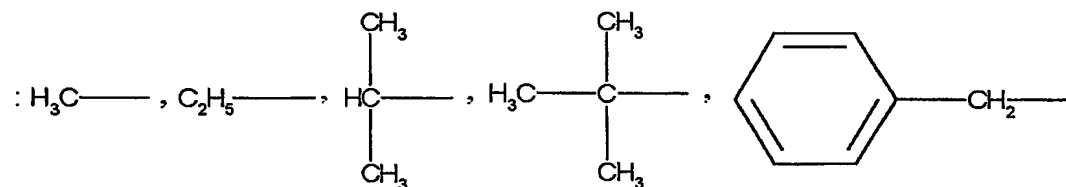
化学式(4):

【化7】



に示す 3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸ユニット(R_4 は、H原子、Na原子、K原子、または

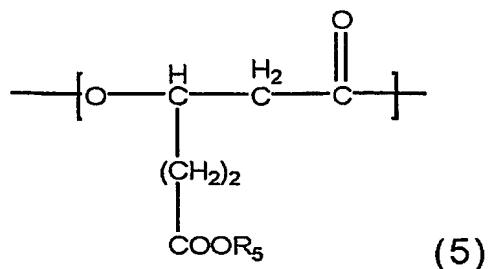
【化8】



であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

化学式(5):

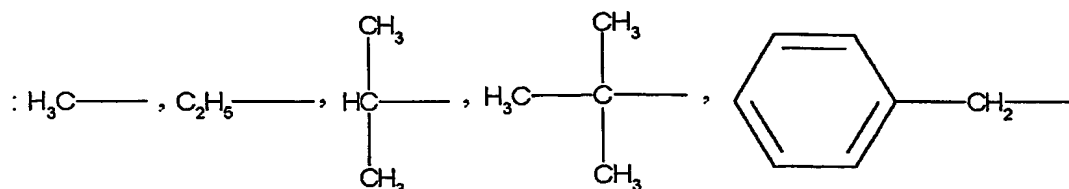
【化9】



に示す 3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸ユニット(R_5 は、H原子、Na原子、K原子

、または

【化10】

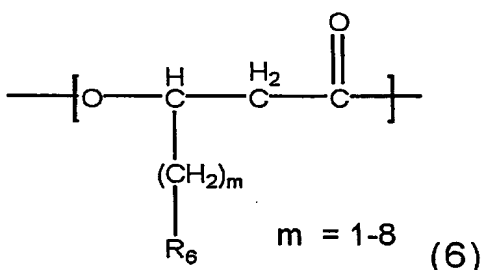


であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。) のうちのいずれか一つ以上である、請求項1に記載の荷電制御剤。

【請求項3】

化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸以外に、化学式(6):

【化11】

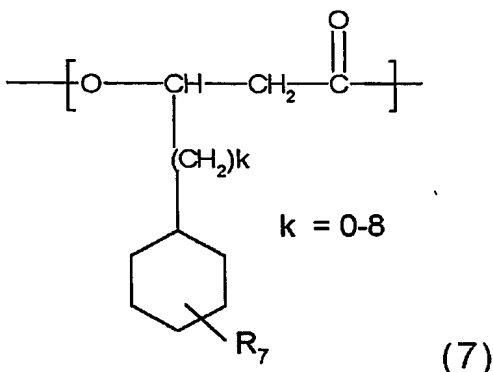


に示す3-ヒドロキシ- ω -アルカン酸ユニット(m は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である; R_6 はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる; 複数のユニットが存在する場合、 m および R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)

もしくは

化学式(7):

【化12】



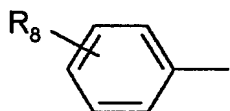
に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニット(式中、 R_7 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_7 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 k は化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)とを含んでもよいポリヒドロキシアルカノエートを含有することを特徴とする請求項1または2に記載の荷電制御剤。

【請求項4】

化学式(6)における R_6 、即ちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかであり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい、ポリヒドロキシアル

カノエートを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の荷電制御剤。ここで、

化学式(8)は、
【化 1 3】

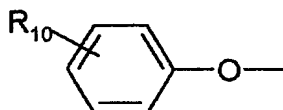


(8)

(式中、 R_8 は芳香環への置換基を示し、 R_8 はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $CH=CH_2$ 基、 $COOR_9$ (R_9 :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、
化学式(9)は、

【化 1 4】

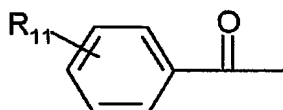


(9)

(式中、 R_{10} は芳香環への置換基を示し、 R_{10} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、
化学式(10)は、

【化 1 5】

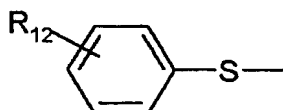


(10)

(式中、 R_{11} は芳香環への置換基を示し、 R_{11} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、
化学式(11)は、

【化 1 6】

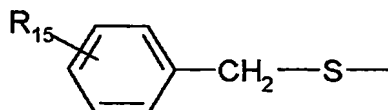


(11)

(式中、 R_{12} は芳香環への置換基を示し、 R_{12} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{13}$ 、 SO_2R_{14} (R_{13} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{14} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、
化学式(12)は、

【化17】



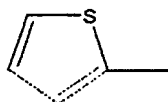
(12)

(式中、 R_{15} は芳香環への置換基を示し、 R_{15} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{16}$ 、 SO_2R_{17} (R_{16} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{17} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

化学式(13)は、

【化18】

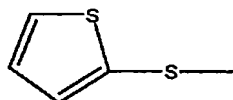


(13)

で示される2-チエニル基であり、

化学式(14)は、

【化19】

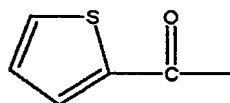


(14)

で示される2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(15)は、

【化20】

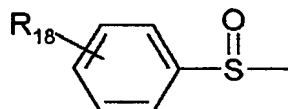


(15)

で示される2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(16)は、

【化21】



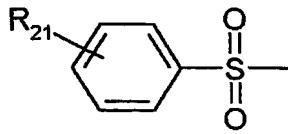
(16)

(式中、 R_{18} は芳香環への置換基を示し、 R_{18} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{19}$ 、 SO_2R_{20} (R_{19} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{20} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、

化学式(17)は、

【化 2 2】

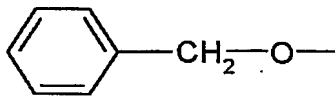


(17)

(式中、 R_{21} は芳香環への置換基を示し、 R_{21} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{22} 、 SO_2R_{23} (R_{22} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{23} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルホニル基の群であり、化学式(18)は、

【化 2 3】



(18)

で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【請求項 5】

前記粉粒体が静電荷像現像トナーである請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の荷電制御剤。

【請求項 6】

前記ポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量が、1,000から1,000,000の範囲である請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の荷電制御剤。

【請求項 7】

静電荷像現像トナーで用いられるトナーバインダーであって、請求項 1 から 6 の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなることを特徴とするトナーバインダー。

【請求項 8】

静電荷像現像トナーであって、少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなることを特徴とする静電荷像現像トナー。

【請求項 9】

外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法であって、

少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 10】

前記転写工程が、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第 1 の転写工程と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第 2 の転写工程からなることを特徴とする請求項 9 に記載の画像形成方法。

【請求項 11】

外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置であって、

少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 1 2】

前記転写手段が、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第 1 の転写手段と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第 2 の転写手段からなることを特徴とする請求項 11 記載の画像形成装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 側鎖にカルボキシル基を有するユニットを分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエートを含む荷電制御剤、トナーバインダーならびにトナー、及び該トナーを用いた画像形成方法および画像形成装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法等を利用した記録方法に用いられる荷電制御剤、トナーバインダー、静電荷像現像トナー、該トナーを使用する画像形成方法、及びその画像形成装置に関する。特に、予め静電潜像担持体(以下、単に像担持体と呼ぶ)上にトナー像を形成後、被転写材上に転写させて画像を形成する、複写機、プリンター、ファックス等の電子写真、静電記録、静電印刷に用いられる荷電制御剤、トナーバインダー、静電荷像現像トナー、該トナーを使用する画像形成方法、及びその画像形成装置に関する。更に詳しくは、人体/環境に対してより安全性の高い負帯電性の電荷制御剤、それを用いたトナーバインダー、静電荷像現像トナー、該トナーを使用する画像形成方法、及びその画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般的には、光導電性物質を利用し、種々の手段によって像担持体(感光体)上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像して可視像とし、必要に応じて紙等の被転写材にトナー像を転写した後、熱及び/または圧力等により被転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。電氣的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。更には、磁性トナーと中心に磁極を配した回転現像スリーブを用いて、現像スリーブ上から感光体上へと磁性トナーを磁界にて飛翔させる方法も用いられている。

【0003】

静電潜像を現像する際に用いられる現像方式には、トナーとキャリアとからなる二成分系現像剤を使用する二成分現像方式と、キャリアを使用しないトナーのみからなる一成分系現像剤を用いる一成分現像方式とがある。

【0004】

ここで、一般にトナーと称される着色微粒子は、バインダー樹脂と着色材とを必須成分とし、その他必要に応じ磁性粉等から構成されている。

【0005】

トナーに電荷を付与する方法としては、荷電制御剤を用いることなくバインダー樹脂そのものの帯電特性を利用することもできるが、それでは帯電の経時安定性、耐湿性が劣り良好な画質を得ることが出来ない。従って通常トナーの電荷保持、荷電制御の目的で荷電制御剤が加えられる。

【0006】

今日、当該技術分野で知られている公知の荷電制御剤としては、例えば、負摩擦帯電性としては、アゾ染料金属錯体、芳香族ジカルボン酸の金属錯体、サリチル酸誘導体の金属錯体等がある。また、正荷電制御剤としてはニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、各種4級アンモニウム塩ジブチル錫オキサライド等の有機スズ化合物等が知られているが、これらを荷電制御剤として含有したトナーは、その組成によっては帯電性、経時安定性等トナーに要求される品質特性を必ずしも十分に満足させるものではない場合がある。

【0007】

例えば負荷電制御剤として知られるアゾ染料金属錯体を含有したトナーは、帯電量の高さについては一応の水準を有するものの、アゾ染料金属錯体は低分子の結晶であるため、組み合わせるバインダー樹脂の種類によっては分散性が劣る場合がある。その場合はバインダー樹脂中に負荷電制御剤が均一に分布せず、得られたトナーの帯電量分布も極めてシャープさに欠けるものであり、得られる画像は階調が低く画像形成能に劣るものである。

更に、アゾ染料金属錯体は固有の色調をもつため、黒を中心とした限定された色相のトナーにのみ使用されているのが現状であり、カラートナーとして使用する場合には、色調に対する要求性の高い画像を得るために必要とされる着色剤の鮮明さを有しないという点が大きな課題である。

【0008】

また、無色に近い負荷電制御剤の例として芳香族ジカルボン酸の金属錯体が挙げられるが、やはり完全な無色ではないという点、及び低分子の結晶であるゆえの低分散性が問題となる場合がある。

【0009】

一方、正帯電制御剤として知られるニグロシン系染料や、トリフェニルメタン系染料は、それ自体着色しているため、黒を中心とした限定された色相のトナーにのみ使用されているのが現状であり、また、トナーの連続複写に対する経時安定性が良好でない場合がある。また、従来の4級アンモニウム塩は、トナー化した場合耐湿性が不十分である場合があり、その場合は経時安定性が劣り、繰り返し使用で良質な画像を与えない場合がある。

【0010】

また近年、環境保護の観点からも、廃棄物の削減と廃棄物の安全性の向上が世界的に問題視されている。このような問題は、電子写真の分野においても同様である。すなわち、イメージング装置の広い普及にともない、印刷された用紙、使用済みの廃トナー、複写紙の廃棄量が年ごとに増大しており、地球環境の保全の見地から、そのような廃棄物の安全性も重要な課題である。

【0011】

このような点を考慮して高分子系の荷電制御剤が検討されている。USP 4480021(特許文献1)、USP 4442189(特許文献2)、USP 4925765(特許文献3)、特開昭60-108861号公報(特許文献4)、特開昭61-3149号公報(特許文献5)、特開昭63-38958号公報(特許文献6)、特開昭63-88564号公報(特許文献7)の化合物が挙げられる。更に、一般にトナーに負帯電性を発揮させる場合の高分子荷電制御剤としては、スチレン及び/または α -メチルスチレンと、スルホン酸基を有するアルキル(メタ)アクリレートエステル或いはアルキル(メタ)アクリレートアミドとの共重合体(特開平7-72658号公報(特許文献8)、特開平8-179564号公報(特許文献9)、特許2114410号公報(特許文献10)、特許2623684号公報(特許文献11)、特許2807795号公報(特許文献12))が用いられる例が多い。このような材料は、無色である点では有利であるが、目的とする帯電量を得るためには大量の添加が必要となる。

【0012】

この様に、これらの化合物は荷電制御剤としての十分な性能を有しておらず、帯電量、帯電の立ち上がり特性、経時安定性、環境安定性等に課題がある。また機能面のみならず、人体および環境に与える影響を考えた場合、合成に用いる化合物や有機溶媒についても、より安全な化合物、より安全かつ温和な合成プロセス、有機溶媒の使用量の低減等を実現可能な荷電制御剤が強く望まれる。

【0013】

環境保護の観点から、微生物等の作用により経時的に分解可能な樹脂、すなわち、生分解性の樹脂の開発が進められており、多くの微生物がポリエステル構造を有する生分解性樹脂(ポリヒドロキシアルカノエート:以下PHAと略記する)を生産し、菌体内に蓄積することが報告されている。このようなPHAは、その生産に用いる微生物の種類や培地組成、培養条件等により、様々な組成や構造のものとなり得ることが知られており、これまで主に、物性の改良という観点から、産生されるPHAの組成や構造の制御に関する研究がなされ、特に医用材料の分野ではすでにかんがりの実績がある。農業の分野でも、マルチフィルム、園芸資材等に、そして徐放性の農薬、肥料等に生分解性樹脂が用いられている。レジャー産業の分野でも、釣り糸、釣り用品、ゴルフ用品等に生分解性樹脂が用いられている。

【0014】

しかしながら、プラスチックとしての幅広い応用を考えた場合、物性的に未だ十分であるとは言えないのが現状である。PHAの利用範囲をさらに拡大していくためには、物性の改良をより幅広く検討していくことが重要であり、そのためにはさらに多様な構造のモノマーユニットを含むPHAの開発、探索が必須である。一方、置換基を側鎖に導入したタイプのPHAは、導入した置換基を所望とする特性等に応じて選択することで、導入した置換基の特性等に起因する、極めて有用な機能や特性を具備した「機能性ポリマー」としての展開も期待できる。すなわち、そのような機能性と生分解性とを両立可能であるような優れたPHAの開発、探索もまた重要な課題である。

【0015】

電子写真の分野においても、特にトナーの製造においてバインダー樹脂への生分解性樹脂の応用が提案されている。USP 5004664(特許文献13)には生分解性樹脂、特にはポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、これらの共重合体あるいはブレンド体をその組成物としてなるトナーが開示されている。また、特開平6-289644号公報(特許文献14)には、少なくともバインダー樹脂が、植物系ワックスと、生分解性樹脂とを含有し、前記植物系ワックスが、前記バインダー樹脂中に5~50質量%の量で添加されていることを特徴とする、特に熱ロール定着用の電子写真用トナーが開示されている。

【0016】

また、特開平7-120975号公報(特許文献15)には、乳酸系樹脂をバインダー樹脂として含有することを特徴とする電子写真用トナーが開示されている。さらに、特開平9-274335号公報(特許文献16)には、乳酸及び3官能以上のオキシカルボン酸を含有する組成物を脱水重縮合して得られたポリエステル樹脂及び着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが開示されている。

【0017】

また、特開平8-262796号公報(特許文献17)には、バインダー樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーであって、前記バインダー樹脂が生分解性樹脂よりなり、そして前記着色剤が非水溶性色素よりなることを特徴とする電子写真用トナーが開示されている。さらに、特開平9-281746号公報(特許文献18)には、ポリ乳酸を3官能以上の多価イソシアナートにより架橋して得られるウレタン化ポリエステル樹脂及び着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが開示されている。

【0018】

以上説明した電子写真用トナーのいずれについても、そのバインダー樹脂として生分解性樹脂を使用しており、環境の保全等に寄与する効果があると理解される。

【0019】

しかしながら、荷電制御剤に生分解性樹脂を使用している例の報告は未だ知られておらず、環境の保全等への寄与についてはさらなる向上の余地がある。

【0020】

なお、本願発明に関連する技術としては、他に炭素-炭素の二重結合を、酸化剤により、酸化してカルボン酸を得る技術に関するもの(特開昭59-190945号公報(特許文献19)、J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1, 806(1973)(非特許文献1)、Org. Synth., 4, 698(1963)(非特許文献2)、J. Org. Chem., 46, 19(1981)(非特許文献3)、J. Am. Chem. Soc., 81, 4273(1959)(非特許文献4)、Macromolecular chemistry, 4, 289-293(2001)(非特許文献5))がある。また、発明者らにより分離同定された微生物についての記載が特開2002-80751号公報(特許文献20)にある。

【特許文献1】USP 4480021

【特許文献2】USP 4442189

【特許文献3】USP 4925765

【特許文献4】特開昭60-108861号公報

【特許文献5】特開昭61-3149号公報

【特許文献6】特開昭63-38958号公報

【特許文献7】特開昭63-88564号公報

- 【特許文献 8】特開平 7-72658 号公報
 【特許文献 9】特開平 8-179564 号公報
 【特許文献 10】特許 2114410 号公報
 【特許文献 11】特許 2623684 号公報
 【特許文献 12】特許 2807795 号公報
 【特許文献 13】USP 5004664
 【特許文献 14】特開平 6-289644 号公報
 【特許文献 15】特開平 7-120975 号公報
 【特許文献 16】特開平 9-274335 号公報
 【特許文献 17】特開平 8-262796 号公報
 【特許文献 18】特開平 9-281746 号公報
 【特許文献 19】特開昭 59-190945 号公報
 【特許文献 20】特開 2002-80751 号公報
 【非特許文献 1】J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1, 806 (1973)
 【非特許文献 2】Org. Synth., 4, 698 (1963)
 【非特許文献 3】J. Org. Chem., 46, 19 (1981)
 【非特許文献 4】J. Am. Chem. Soc., 81, 4273 (1959)
 【非特許文献 5】Macromolecular chemistry, 4, 289-293 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明は前記の課題を解決すべく、機能面においては環境の保全等への寄与がより高く、かつ高性能(高帯電量、帯電の立ち上がりが早い、経時安定性に優れる、環境安定性が高い)で分散性の改良された負帯電性の荷電制御剤、該荷電制御剤を含有してなるトナーバインダー、該荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナー、さらには該静電荷像現像トナーを用いた画像形成方法ならびに画像形成装置を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0022】

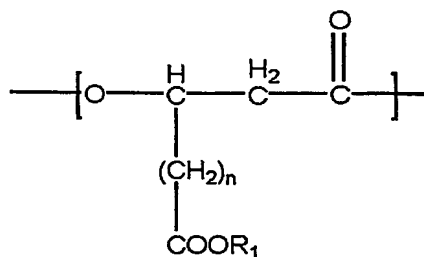
本発明者らは、環境の保全等への寄与が高く、かつ高性能である荷電制御剤を開発すべく鋭意検討したところ本発明に到達した。即ち本発明の概要は以下の通りである。

【0023】

[1] 粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤において、化学式(1)に示す 3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸ユニットのうちの少なくとも 1 種類のユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを含有してなることを特徴とする荷電制御剤。

【0024】

【化 1】



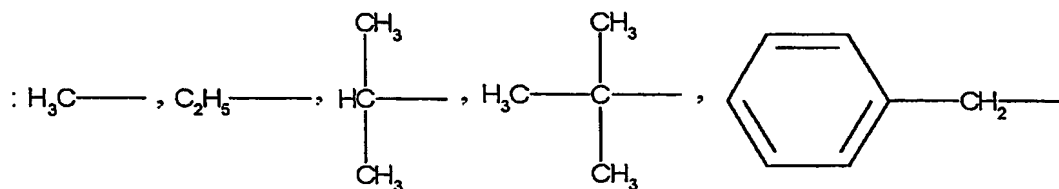
$$n = 1-8 \quad (1)$$

【0025】

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₁は、H原子、Na原子、K原子、または

【0026】

【化2】



【0027】

である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR₁は、ユニット毎に異なってもよい。）

【2】静電荷像現像トナーで用いられるトナーバインダーであって、【1】記載の荷電制御剤を含有してなることを特徴とするトナーバインダー。

【3】静電荷像現像トナーにおいて、少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、【1】記載の荷電制御剤を含有してなることを特徴とする静電荷像現像トナー。

【4】外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法であって、少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、【1】記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【5】外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置であって、少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、【1】記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【発明の効果】

【0028】

本発明により、側鎖末端に保護または無保護のカルボキシル基を有するモノマーユニットと側鎖にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造といった直鎖アルキル基以外の置換基を導入したPHA「unusual PHA」とのポリヒドロキシアルカノエート共重合体を用いた荷電制御剤が提供される。

【0029】

また、本発明によれば、静電荷像現像用トナー組成中へ荷電制御剤として化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートを1種類以上添加することにより、帯電特性に優れ、かつトナー樹脂中への該化合物の分散性、スペント性を向上し、また、画像形成装置での出力時においても、画像カブリを発生せず、転写性に優れ、かつ、電子写真プロセスに高度に適用した静電荷像現像用トナーを提供することが可能となる。また、本発明で使用する荷電制御剤は無色あるいは着色が弱いため、カラートナーに要求される色相に合わせて任意の着色剤を選定することが可能であり、かつ染料、顔料が有する本来の色相を何ら阻害することが無い点も特徴である。加えて本発明の静電荷像現像用トナーは、きわめて安全性が高く、また生分解性であるために、燃焼処理を行う必要もなく、大気汚染や地球温暖化の防止といった環境保全の点でも、産業上多大な効果をもたらすものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、上記のポリヒドロキシアルカノエートが荷電制御剤としてきわめて優れた特性を有し、かつ、人体や環境に対する安全性が高いことを

見出し、さらには、該荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを一定の現像システムを有する画像形成装置に使用した場合に著しい効果があることを見出し、本発明が完成した。

【0031】

即ち、本発明は上記のポリヒドロキシアルカノエートを含有してなる荷電制御剤であり、更には該荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像用トナーである。更には上記の静電荷像現像用トナーを、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を均一に帯電させる帯電工程と、静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体を介して、または、介さずに被転写材へ転写する転写工程と、被転写材上のトナー像を熱によって定着する加熱定着工程とを有する画像形成方法であり、また該方法の各工程に対応する各手段、すなわち帯電手段、現像手段、転写手段、加熱定着手段を有する画像形成装置である。

【0032】

ここで、本発明で使用するポリヒドロキシアルカノエートは生分解性樹脂としての基本骨格を有しており、それゆえ、従来のプラスチックと同様、熔融加工等により各種製品の生産に利用することができるとともに、石油由来の合成高分子とは異なり、生物により分解され、自然界の物質循環に取り込まれるという際立った特性を有している。そのため、燃焼処理を行う必要もなく、大気汚染や地球温暖化を防止するという観点でも有効な材料であり、環境保全を可能とするプラスチックとして利用することができる。

【0033】

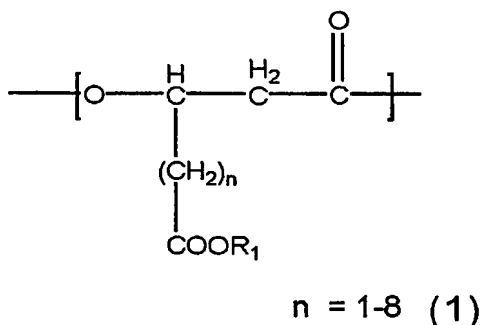
本発明の静電荷像現像用トナーに使用する、帯電制御剤として好適なポリヒドロキシアルカノエートについて具体的に説明する。

【0034】

本発明において使用するポリヒドロキシアルカノエートは、3-ヒドロキシアルカノエートをモノマー単位として含むポリエステル樹脂であって、化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸ユニットのうちの少なくとも1種類のユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートである。

【0035】

【化3】

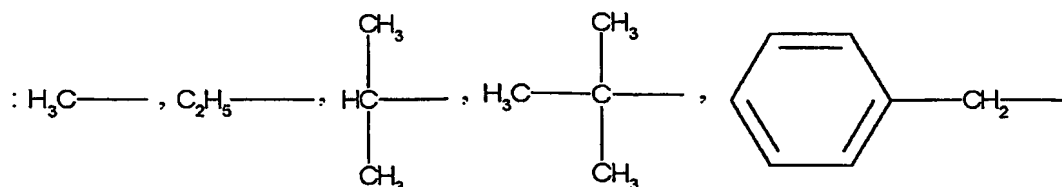


【0036】

(n は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_1 は、H原子、Na原子、K原子、または

【0037】

【化4】



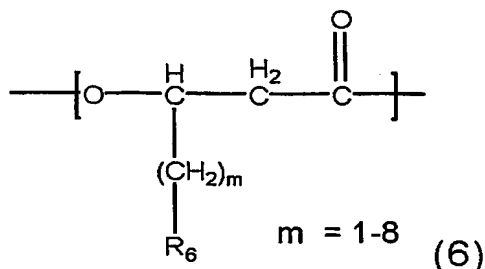
【0038】

である；複数のユニットが存在する場合、 n および R_1 は、ユニット毎に異なってもよい。）

更に、化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸ユニット以外に、化学式(6)に示す3-ヒドロキシ- ω -置換アルカン酸ユニット、

【0039】

【化5】

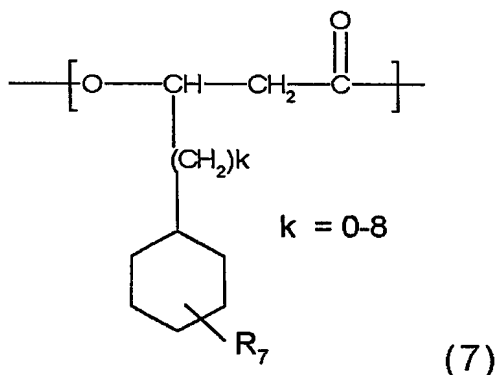


【0040】

(m は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_6 はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、 m および R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)もしくは化学式(7)：

【0041】

【化6】



【0042】

に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニット(式中、 R_7 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_7 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 k は化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとをそれぞれ独立に或いは両方含んでもよい。

【0043】

ここで、このような化合物を微生物により生産する工程を含んだ方法で製造した場合、上記ポリヒドロキシアлкаノエートはR体のみからなるアイソタクチックなポリマーであるが、物性/機能の両面において本発明の目的を達成しうるならば、特にアイソタクチックなポリマーである必要はなく、アタクチックなポリマーについても利用することが可能である。また、ラクトン化合物の開環重合などを利用した化学合成を工程に含んだ方法によって上記ポリヒドロキシアлкаノエートを得ることも可能である。

【0044】

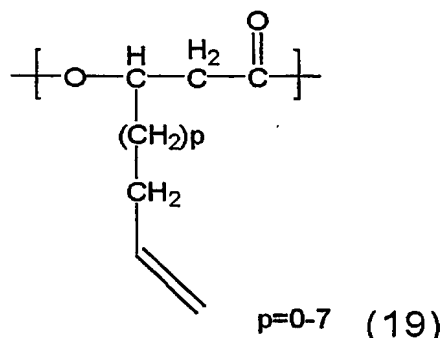
以下に本発明で使用するポリヒドロキシアлкаノエートの製造方法例について述べる。

【0045】

本発明で目的とする化学式(1)で示すポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料である化学式(19)に示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの二重結合部分の酸化により製造される。

【0046】

【化7】



【0047】

(pは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

このように、炭素-炭素の二重結合を、酸化剤により、酸化開裂してカルボン酸を得る方法としては、例えば、過マンガン酸塩を用いる方法(J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1, 806(1973); 非特許文献1)、重クロム酸塩を用いる方法(Org. Synth., 4, 698(1963); 非特許文献2)、過ヨウ素酸塩を用いる方法(J. Org. Chem., 46, 19(1981); 非特許文献3)、硝酸を用いる方法(特開昭59-190945号公報; 特許文献19)、オゾンを用いる方法(J. Am. Chem. Soc., 81, 4273(1959); 非特許文献4)等が知られており、更には、ポリヒドロキシアルカノエートに関しては、Macromolecular chemistry, 4, 289-293(2001)(非特許文献5)に、ポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端の炭素-炭素二重結合を酸化剤として過マンガン酸カリウムを用い、反応を酸性条件下で行うことで、カルボン酸を得る方法が報告されている。本発明においても同様の方法を用いることができる。

【0048】

特に限定されないが、本発明で用いる酸化剤としては、特に過マンガン酸塩が好ましい。また、酸化剤として用いる前記過マンガン酸塩としては、過マンガン酸カリウムが一般的である。過マンガン酸塩の使用量は、酸化開裂反応が化学量論的反応であるため、化学式(19)で示すユニット1モルに対して、通常1モル当量以上、好ましくは、2~10モル当量使用するのがよい。

【0049】

反応系を酸性条件下にするためには通常、硫酸、塩酸、酢酸、硝酸などの各種の無機酸や有機酸が用いられる。しかしながら、硫酸、硝酸、塩酸などの酸を用いた場合、ポリヒドロキシアルカノエートの主鎖のエステル結合が切断され、分子量低下を引き起こす恐れがある。そのため酢酸を用いることが好ましい。酸の使用量は、化学式(19)で示すユニット1モルに対して、通常、0.2~2000モル当量、好ましくは0.4~1000モル当量の範囲で用いられる。0.2モル当量に満たない場合には低収率となり、2000モル当量を越える場合には酸による分解物が副生するため、いずれの場合も好ましくない。

【0050】

また、反応を促進する目的でクラウン-エーテルを用いることができる。この場合、クラウン-エーテルと過マンガン酸塩とは、錯体を形成し、反応活性が増大する効果が得られる。クラウン-エーテルとしては、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル、ジシクロ-18-クラウン-6-エーテル、18-クラウン-6-エーテルが一般的に用いられる。クラウン-エーテルの使用量は、過マンガン酸塩1モルに対して、通常0.005~2.0モル当量、好ましくは、0.01~1.5モル当量の範囲で用いることが望ましい。

【0051】

また、本発明の酸化反応における溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に限定されず、たとえば、水、アセトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等を使用できる。これらの溶媒のなかでも、ポリヒドロキシアルカノエートの溶解性を考慮すれば、メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類及びアセトンが好ましい。

【0052】

本発明の前記酸化反応において、化学式(19)で示すユニット含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体、過マンガン酸塩及び酸は一括して最初から溶媒とともに仕込んで反応させてもよく、それぞれを連続的若しくは断続的に系内に加えながら反応させてもよい。また、過マンガン酸塩のみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき続いて、ポリヒドロキシアルカノエート及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエートのみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、続いて過マンガン酸塩及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。さらには、ポリヒドロキシアルカノエート及び酸を先に仕込んでおき続いて過マンガン酸塩を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、過マンガン酸塩及び酸を先に仕込んでおき続いてポリヒドロキシアルカノエートを連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエート及び過マンガン酸塩を先に仕込んでおき続いて酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。

【0053】

反応温度は、通常-40～40℃、好ましくは-10～30℃とするのがよい。反応時間は、化学式(19)で示す ω -アルケン酸ユニットと過マンガン酸塩の量論比及び反応温度に依存するが、通常2～48時間とするのがよい。

【0054】

また、化学式(19)で示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニット以外に、化学式(6)で示される3-ヒドロキシ- ω -置換アルカン酸ユニット、もしくは、化学式(7)で示される3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを用いた場合においても同様の条件で反応を行うことが可能である。

【0055】

上述のように、本発明で目的とする化学式(1)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として用いる化学式(19)で示す側鎖末端に炭素-炭素の二重結合を含む3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートより製造される。

【0056】

本発明の出発物質として用いる前記化学式(19)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートは、特に限定されないが、微生物生産プロセスにより製造する方法、遺伝子操作した植物作物システムにより製造する方法、化学的に重合して製造する方法などを用いて製造することができる。好ましくは、微生物生産プロセスにより製造する方法が用いられる。

【0057】

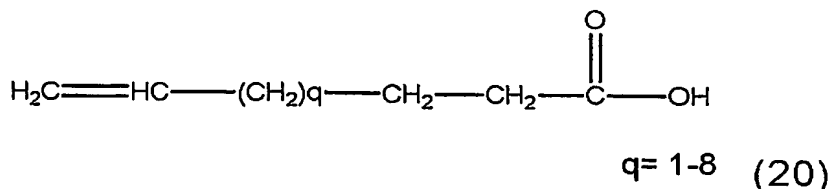
本発明において出発原料として化学式(19)で示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを用いた場合の製造方法について各々説明する。

【0058】

出発原料である上記ポリヒドロキシアルカノエートは、化学式(20)で示す ω -アルケン酸を含む培地中で前記微生物を培養することを特徴とする製造方法によるものである。

【0059】

【化8】



【0060】

(q は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である)

本発明の出発原料として化学式(19)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法で用いる微生物は、PHA産生能を有する微生物、すなわち、化学式(20)で示される ω -アルケン酸を含む培地中で、該微生物を培養することにより、一般式(19)で示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニットを含むPHA型のポリエステルを生産し得る微生物であれば、いかなる微生物であってもよい。利用可能なPHA産生能を有する微生物の好適な一例としては、シュードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物を挙げることができる。シュードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物が挙げられる。更に詳しくはシュードモナス チコリアイ(*Pseudomonas cichorii*)、シュードモナス プチダ(*Pseudomonas putida*)、シュードモナス フルオレセンス(*Pseudomonas fluorescens*)、シュードモナス オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)、シュードモナス アルギノーサ(*Pseudomonas aeruginosa*)、シュードモナス スツツツェリ(*Pseudomonas stutzeri*)、シュードモナス ジェッセニイ(*Pseudomonas jessenii*)等が望ましい。更に詳しくは、さらに詳しくは、シュードモナス チコリアイ YN2株(*Pseudomonas cichorii* YN2; FERM BP-7375)、シュードモナス チコリアイ H45株(*Pseudomonas cichorii* H45; FERM BP-7374)、シュードモナス ジェッセニイ P161株(*Pseudomonas jessenii* P161; FERM BP-7376)、シュードモナス プチダ P91株(*Pseudomonas putida* P91; FERM BP-7373)が挙げられる。これら4種の微生物は独立行政法人 産業技術総合研究所(旧 通商産業省 工業技術院)生命工学工業技術研究所 特許微生物寄託センターに寄託されており、特開2002-80751号公報(特許文献20)に記載されている微生物である。

【0061】

これらの微生物は、鎖の末端に、置換または未置換フェニル基、置換または未置換フェノキシ基、置換または未置換シクロヘキシル基の何れかの6員環原子団が置換されている ω -置換-直鎖アルカン酸、または、チエニル基のような5員環原子団が置換されている ω -置換-直鎖アルカン酸を原料として、対応する ω -置換-3-ヒドロキシ-アルカン酸をモノマーユニットとして含むポリヒドロキシアルカノエートを生産する能力を有している。

【0062】

本発明の製造方法において、微生物の培養工程で用いる培地としては、リン酸塩ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地ならば、いかなる培地を利用することもできるが、微生物にPHAを生産する過程では、培地中の窒素源濃度を調節することで、PHAの生産性を向上せしめることも可能である。

【0063】

また、培地には、微生物の増殖を促す基質として、酵母エキスやポリペプトン、肉エキスといった栄養素を添加することが可能である。すなわち、酵母エキスやポリペプトン、肉エキスといった栄養素の形態で、ペプチド類をエネルギー源、炭素源として、添加することができる。

【0064】

あるいは、培地には、微生物の増殖により消費されるエネルギー源、炭素源として、糖類、例えば、グリセロアルデヒド、エリトロース、アラビノース、キシロース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトースといったアルドース、グリセロール、エリスリトール、キシリトール等のアルジトール、グルコン酸等のアルドン酸、グルクロン酸

、ガラクトロン酸等のウロン酸、マルトース、スクロース、ラクトースといった二糖等を用いることができる。

【0065】

前記糖類に代えて、有機酸またはその塩、より具体的には、TCAサイクルに關与する有機酸、ならびに、TCAサイクルから1段階や2段階の少ない生化学的反応により誘導される有機酸、またはそれらの水溶性の塩を利用することができる。有機酸またはその塩として、例えば、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸などのヒドロキシカルボン酸やオキシカルボン酸類またはその水溶性の塩を用いることが可能である。あるいは、アミノ酸またはその塩、例えば、アスパラギン酸やグルタミン酸等のアミノ酸またはその塩を用いることが可能である。有機酸またはその塩を添加する際には、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸、ならびにその塩からなる群から、一種または複数種を選択し、培地に添加し、溶解させることがより好ましい。あるいは、アミノ酸またはその塩を添加する際には、アスパラギン酸、グルタミン酸ならびにそれらの塩からなる群から、一種または複数種を選択し、培地に添加し、溶解させることがより好ましい。その際、必要に応じて、全部または一部を水溶性の塩の形状で添加し、培地のpHに影響を与えず、均一に溶解させることもできる。

【0066】

微生物増殖のための炭素源、ならびに、ポリヒドロキシアルカノエート生産のためのエネルギー供給源として、培地に添加される上記の共存基質の濃度は、通常、培地あたり0.1%～5%(w/v)の範囲、より好ましくは、0.2%～2%(w/v)の範囲に選択することが望ましい。すなわち、上述する共存基質として利用される、ペプチド類、酵母エキス、有機酸またはその塩、アミノ酸またはその塩、糖類は、一種類または複数種を添加することができ、その際、これらを合計して、前記の合計濃度となる範囲で添加することが望ましい。

【0067】

目的とするポリヒドロキシアルカノエートを生産するための基質、すなわち、一般式(20)で示される ω -アルケン酸の含有比率は、培地あたり0.01%～1%(w/v)の範囲、より好ましくは0.02%～0.2%(w/v)の範囲に選択することが望ましい。

【0068】

培養温度は、利用する微生物菌株が良好に増殖可能な温度であれば良く、通常、15℃～37℃の範囲、より好ましくは、20℃～30℃の範囲程度に選択することが適当である。

【0069】

培養は、液体培養、固体培養等該微生物が増殖し、PHAを生産する培養方法ならば、いかなる培養方法でも用いることができる。さらに、バッチ培養、フェドバッチ培養、半連続培養、連続培養等の種類も問わない。液体バッチ培養の形態としては、振とうフラスコ中で、振とうしつつ酸素を供給する方法、ジャーファーメンターによる攪拌通気方式の酸素供給方法がある。

【0070】

微生物にPHAを生産・蓄積せしめる手法としては、上述する、所定の濃度で基質を添加した、リン酸塩、ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地において、微生物を培養する、一段階培養法他に、培養を二段階に分けて行う二段階培養法を採用することもできる。この二段階培養法では、一次培養として、所定の濃度で基質を添加した、リン酸塩、ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地において、微生物を一旦十分に増殖させた後、二次培養として、培地に含まれる塩化アンモニウムのような窒素源を制限した上で、所定の濃度で基質を添加した培地に、一次培養で得られた菌体を移し、更に培養して、微生物にPHAを生産・蓄積せしめる。この二段階培養法を採用すると、目的とするPHAの生産性が向上する場合がある。

【0071】

一般に、生産されるPHA型のポリエステルは、側鎖に、3-ヒドロキシ- ω -アルケン

酸ユニット由来のビニルアルキル基など疎水性の原子団を有するので、水溶性は乏しく、PHA産生能を有する微生物の菌体内に蓄積されるので、培養により増殖させ、目的のPHA型のポリエステルを生産・蓄積している菌体を集菌することで、培地と分離が容易になされる。集菌した培養菌体を、洗浄・乾燥した後、目的のPHA型のポリエステルを回収することができる。

【0072】

また、ポリヒドロキシアルカノエートは、通常、かかるPHA産生能を有する微生物の菌体内に蓄積される。この微生物細胞から目的のPHAを回収する方法としては、通常行なわれている方法を適用することができる。例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトン、酢酸エチルなどの有機溶媒による抽出が最も簡便ではある。前記の溶媒以外に、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルが用いられる場合もある。また、有機溶媒の使用が望ましくない作業環境中では、溶媒抽出法に代えて、SDS等の界面活性剤による処理、リゾチーム等の酵素による処理、次亜塩素酸塩、アンモニア、EDTA等の薬剤による処理、あるいは、超音波破碎法、ホモジナイザー法、圧力破碎法、ビーズ衝撃法、摩砕法、搗潰法、凍結融解法のいずれかの方法を用いて、微生物細胞を物理的に破碎した後、目的とするPHA以外の菌体成分を除去して、PHAを回収する方法を採用することもできる。

【0073】

本発明の製造方法に利用可能な無機塩培地の一例として、後に述べる実施例において利用している無機塩培地(M9培地)の組成を以下に示す。

【0074】

(M9培地の組成)

Na_2HPO_4 :6.3

KH_2PO_4 :3.0

NH_4Cl :1.0

NaCl :0.5

(g/L、pH=7.0)

更には、良好な菌体の増殖、それに伴うPHAの生産性の向上を図るためには、前記M9培地などの無機塩培地に対して、必須な微量元素元素などの必須微量元素を適量添加することが必要であり、以下に組成を示す微量成分溶液を0.3%(v/v)程度添加することが極めて有効である。かかる微量成分溶液の添加は、微生物の増殖に際して使用される微量元素などを供給するものである。

【0075】

(微量成分溶液の組成)

ニトリロ三酢酸:1.5;

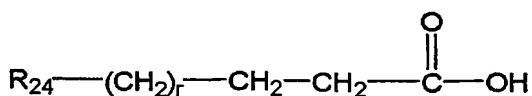
MgSO_4 :3.0; MnSO_4 :0.5; NaCl :1.0;

FeSO_4 :0.1; CaCl_2 :0.1; CoCl_2 :0.1; ZnSO_4 :0.1; CuSO_4 :0.1; $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$:0.1; H_3BO_3 :0.1; Na_2MoO_4 :0.1; NiCl_2 :0.1(g/L)

また、目的とするポリヒドロキシアルカノエートを生産するための基質、すなわち、化学式(20)で示される ω -アルケン酸だけでなく化学式(21)で示される ω -置換アルカン酸化合物、もしくは、化学式(22)で示される ω -シクロヘキシルアルカン酸化合物を培養中に共存させることにより、化学式(19)で示す3-ヒドロキシ- ω -アルケン酸ユニット以外に、化学式(6)で示される3-ヒドロキシ- ω -置換アルカン酸ユニット、もしくは、化学式(7)で示される3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを生産することが可能である。この場合の化学式(20)で示される ω -アルケン酸、化学式(21)で示される ω -置換アルカン酸化合物ならびに、化学式(22)で示される ω -シクロヘキシルアルカン酸化合物の含有比率は、培地あたりそれぞれ0.01%~1%(w/v)の範囲、より好ましくは0.02%~0.2%(w/v)の範囲に選択することが望ましい。

【0076】

【化9】



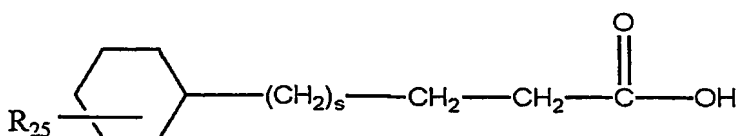
r=1-8 (21)

【0077】

(rは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₂₄は、フェニル構造、チエニル構造のいずれかの環構造を有する残基を含んでおり、前述の化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかであり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい)

【0078】

【化10】



s= 0-8 (22)

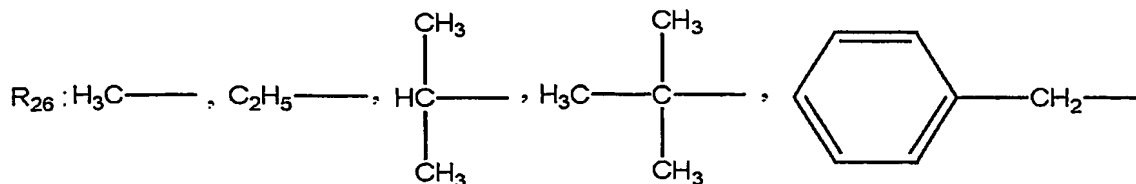
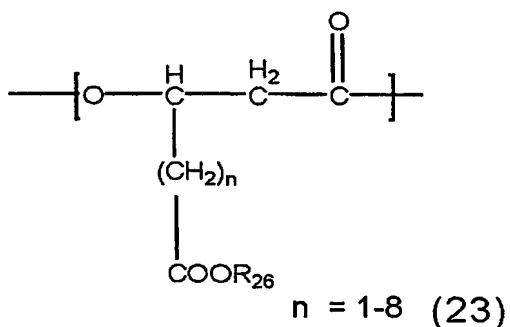
【0079】

(式中、R₂₅はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₂₅はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、sは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である)また、本発明の3-ヒドロキシ-ω-カルボキシアルカン酸ユニットとを分子中に同時に含むポリヒドロキシアルカノエートは、

化学式(23):

【0080】

【化11】



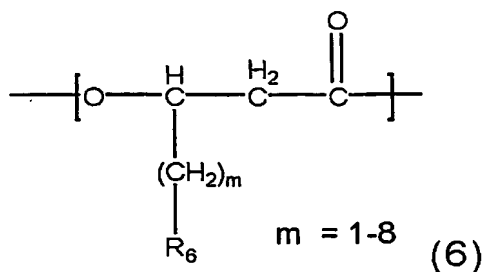
【0081】

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₂₆は、式中に示した残基のいずれかである；複数のユニットが存在する場合、nおよびR₂₆は、ユニット毎に異なってもよい。)

に示す 3-ヒドロキシ- ω -アルコキシカルボニルアルカン酸ユニットと、
化学式(6):

【0082】

【化12】

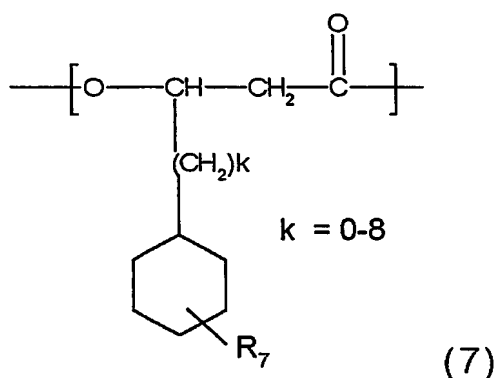


【0083】

(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R₆はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびR₆は、ユニット毎に異なってもよい。)もしくは
化学式(7):

【0084】

【化13】

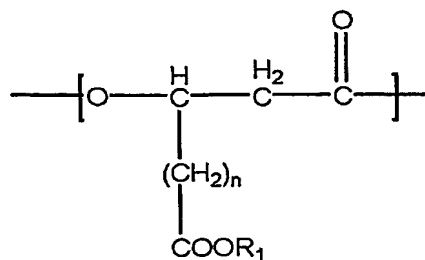


【0085】

(式中、R₇はシクロヘキシル基への置換基を示し、R₇はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、kは化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)に示す 3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体を原料とし、化学式(23)に示されるポリヒドロキシアлкаノエートを酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法、或いは接触還元を含む水素化分解する方法により、
化学式(1):

【0086】

【化14】

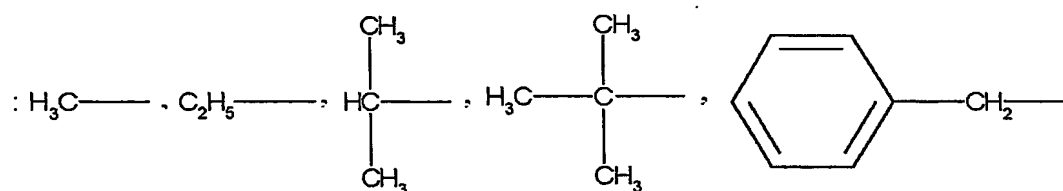
 $n = 1-8 \quad (1)$

【0087】

(n は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_1 は、H原子、Na原子、K原子、または

【0088】

【化15】



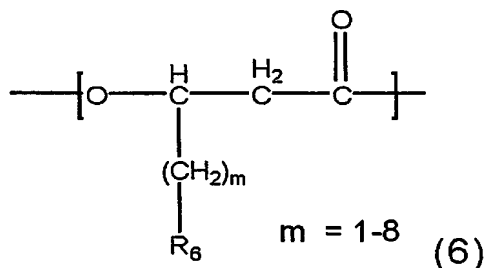
【0089】

である；複数のユニットが存在する場合、 n および R_1 は、ユニット毎に異なってもよい。)

に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアリカン酸と、
化学式(6)：

【0090】

【化16】

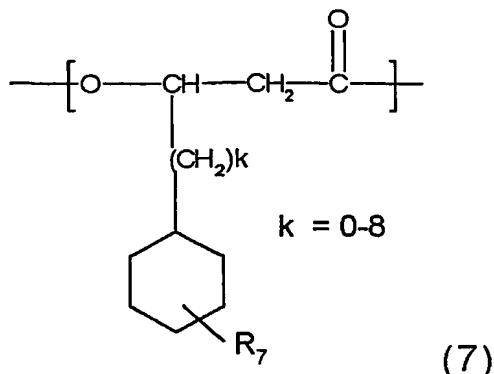


【0091】

(m は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； R_6 はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、 m および R_6 は、ユニット毎に異なってもよい。)もしくは
化学式(7)：

【0092】

【化17】



【0093】

(式中、 R_7 はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_7 はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 k は化学式中に示した範囲から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)に示す3-ヒドロキシ- ω -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを分子中に同時に含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体として製造しても良い。

【0094】

本発明において使用するポリヒドロキシアлкаノエートの構造で重要なことは、化学式(1)に示すモノマーユニットのように側鎖に脂肪族カルボン酸或いはその誘導体が置換された構造を有していることである。これらアニオン性或いは電子吸引性の官能基を有するユニットが、負帯電性をさらに向上させるためには好ましく、実際、本発明の荷電制御剤は優れた負帯電性を有するものである。

【0095】

本発明において使用するポリヒドロキシアлкаノエートはバインダー樹脂に対する相溶性が良好であり、特にポリエステル系のバインダー樹脂に対する相溶性がきわめて良好である。本発明のポリヒドロキシアлкаノエートを含有せしめたトナーは比帯電量が大きく、その経時安定性も良好であることから、トナーを長時間保存しても静電記録の画像形成において安定して鮮明な画像を与え、また、無色の負の帯電性能をもつため、黒色の負帯電トナーおよびカラートナー何れについても製出することが出来る。

【0096】

さらに、本発明のポリヒドロキシアлкаノエートを構成するモノマーユニットの種類/組成比を適宜選択することにより、幅広い相溶性の制御が可能である。ここで、荷電制御剤がトナーバインダー中でミクロ相分離構造をとるよう樹脂組成を選択すると、トナーの電氣的連続性が生じないため安定に電荷を保持することが可能となる。また、本発明のポリヒドロキシアлкаノエートは重金属を含まないため、懸濁重合法や乳化重合法でトナーを作成する際には、含金属の荷電制御剤で見られるような重金属による重合禁止作用がないので、安定してトナーを製出することが出来る。

【0097】

＜PHAのトナーへの添加＞

本発明において、上記した化合物をトナーに含有させる方法としては、トナーに内添する方法とトナーに外添する方法がある。内添する場合の添加量は、トナーバインダーと該荷電制御剤の質量割合として、通常 0.1～50質量%、好ましくは 0.3～30質量%、さらに好ましくは 0.5～20質量%の範囲で使用するのがより好ましい。0.1質量%よりも少ないと、トナーの帯電性における改良の度合いが顕著にみられず好ましくない。一方、50質量%を超えると、経済的な観点から好ましくない。また、外添する場合には、トナーバインダーと該荷電制御剤の質量割合は 0.01～5質量%とすることが好ましく、特に、メカノケミカル的にトナー表面に固着させるのが好ましい。更に、本発明のポリヒドロキシアлка

ノエートは、公知の荷電制御剤と組み合わせて使用することもできる。

【0098】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量は、通常1,000~1,000,000であり、好ましくは1,000~300,000である。1,000未満ではトナーバインダーに完全相溶し不連続なドメインを形成しにくくなるために帯電量不足となるとともに、トナーの流動性に悪影響を与える。また、500,000を超えるとトナー中に分散させるのが困難となる。

【0099】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した。具体的なGPCの測定方法としては、予め上記ポリヒドロキシアルカノエートを可溶性溶媒に溶解し、同様の移動相で測定する。検出器としては、示差屈折検出器(RI)または紫外検出器(UV)などを用い、標準ポリスチレン樹脂の検量線から分子量分布を求めた。溶媒としては、0.1質量%LiBr含有ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、クロロホルム、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)などポリマーが可溶性のものから選択すればよい。

【0100】

また、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比率(Mw/Mn)が、1~10の範囲内にある上記ポリヒドロキシアルカノエートを使用することが好ましい。

【0101】

本発明において使用するポリヒドロキシアルカノエートは、20~150℃、特に40~150℃の融点を持つか、または融点は持たないが10~150℃、特に20~150℃のガラス転移点を持つことが好ましい。上記融点が20℃未満または融点を持たずガラス転移点が20℃未満の場合は、トナーの流動性や、保存性に悪影響を与えやすい。また、融点が150℃を超えるかまたは融点を持たずガラス転移点が150℃を超える場合は、荷電制御剤をトナー中に混練することが困難になり、帯電量分布が広くなりやすい。

【0102】

この場合における融点T_mおよびガラス転移点T_gの測定には、例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計を用いて測定を行えばよい。

【0103】

本発明のトナーバインダーおよび静電荷像現像トナーにおいて、トナーバインダーと該荷電制御剤の質量割合は、通常0.1~50質量%、好ましくは0.3~30質量%、さらに好ましくは0.5~20質量%である。本発明の静電荷像現像トナーの組成比は、トナー質量に基づき、通常、前記荷電制御剤が0.1~50質量%、トナーバインダーが20~95質量%、着色材料が0~15質量%であり、必要により磁性粉(鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの化合物)を着色材料としての機能を兼ねて60質量%以下含有していてもよい。さらに種々の添加剤(滑剤(ポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど)および他の荷電制御剤(含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩など)など)を含有させることができる。また、トナーの流動性改良のために疎水性コロイダルシリカ微粉末等を用いることもできる。これら添加剤の量はトナー質量に基づき通常10質量%以下である。

【0104】

本発明のトナーにおいては、トナーバインダーの少なくとも一部が連続相を形成しており、荷電制御剤の少なくとも一部が不連続なドメインを形成していることが好ましい。不連続なドメインを形成せずにトナーバインダー中に荷電制御剤が完全相溶する場合と比較して、添加した荷電制御剤がトナー表面に露出しやすくなり、少量の添加で効果を発現する。また、該ドメインの分散粒径は、好ましくは0.01~4μmであり、さらに好ましくは0.05~2μmである。4μmを超えると分散性が不充分であり、帯電量分布が広くな

るとともに、トナーの透明性が悪くなる問題が生じる。また、分散粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では、不連続なドメインを形成せずにトナーバインダー中に完全相溶する場合と同様であり、多量の荷電制御剤の添加が必要となる。前記荷電制御剤の少なくとも一部が不連続なドメインを形成していること、およびその分散粒径は、透過型電子顕微鏡などでトナーの切片を観察することで確認できる。界面を明瞭に観察するために、四酸化ルテニウム、四酸化オスニウムなどでトナー切片を染色した後に電子顕微鏡観察をすることも有効である。

【0105】

また、本発明のポリヒドロキシアルカノエートが形成する不連続なドメインの粒径を小さくする目的で、本発明のポリヒドロキシアルカノエートに対して相溶性を有しかつトナーバインダーに対しても相溶性を有する重合体を相溶化剤として含有させることもできる。相溶化剤としては、本発明のポリヒドロキシアルカノエートの構成単量体と実質的に同じ構造を有する単量体を50モル%以上含有する重合体鎖と、トナーバインダーの構成単量体と実質的に同じ構造を有する単量体を50モル%以上含有する重合体鎖がグラフト状またはブロック状に結合した重合体などが挙げられる。相溶化剤の使用量は本発明のポリヒドロキシアルカノエートに対して、通常30質量%以下であり、好ましくは1~10質量%である。

【0106】

<他の構成材料>

以下、本発明の静電荷像現像用トナーを構成するその他の構成材料について説明する。

【0107】

(バインダー樹脂)

先ず、バインダー樹脂としては、通常、トナーを製造する際に用いられているものであればいずれも使用することができ、特に限定されない。また、本発明の荷電制御剤は、トナーとする前にバインダー樹脂とあらかじめ混合し、荷電制御能をもつ本発明のトナーバインダー組成物として用いることができる。例えば、バインダー樹脂としては、スチレン系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマーおよびポリウレタン系ポリマーなどが挙げられ、単独または混合して使用することができる。

【0108】

スチレン系ポリマーとしては、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体およびこれらと共重合可能な他の単量体の共重合体、スチレンとジエン系単量体(ブタジエン、イソプレンなど)との共重合体およびこれらと共重合可能な他の単量体の共重合体などが挙げられる。ポリエステル系ポリマーとしては芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールのアルキレンオキシサイド付加物との重縮合物などが挙げられる。エポキシ系ポリマーとしては芳香族ジオールとエピクロロヒドリンとの反応物およびこれの変性物などが挙げられる。ポリオレフィン系ポリマーとしてはポリエチレン、ポリプロピレンおよびこれらと他の共重合可能な単量体との共重合体鎖などが挙げられる。ポリウレタン系ポリマーとしては芳香族ジイソシアネートと芳香族ジオールのアルキレンオキシサイド付加物との重付加物などが挙げられる。

【0109】

本発明において用いられるバインダー樹脂の具体例としては、以下に挙げる重合性単量体の重合体、または、これらの混合物、或いは、以下に挙げる重合性単量体を2種類以上使用して得られる共重合生成物が挙げられる。このようなものとしては、具体的には、例えば、スチレン-アクリル酸共重合体、或いはスチレン-メタクリル酸系共重合体などのスチレン系ポリマー、さらにはポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマーおよびポリウレタン系ポリマー等が挙げられ、好ましく使用できる。

【0110】

重合性単量体の具体例としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルス

チレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体；前述の α , β -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類；マレイン酸、マレイン酸メチル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジメチル、フタル酸、コハク酸、テレフタル酸などのジカルボン酸類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA等のポリオール化合物；p-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート等のイソシアネート類；エチルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタン、モノエタノールアミン等のアミン類；ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物等が挙げられる。

【0111】

(架橋剤)

本発明において使用するバインダー樹脂を形成する場合、必要に応じて下記に挙げるような架橋剤を用いることもできる。例えば、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの等が挙げられる。

【0112】

2官能以上の多官能の架橋剤としては、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート等が挙げられる。

【0113】

(重合開始剤)

また、本発明において使用するバインダー樹脂を形成する場合には、下記に挙げるような重合開始剤を必要に応じて用いることができる。例えば、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミンパービバレート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、*n*-ブチル4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バリレート、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-*t*-ブチルパーオキシ α -メチルサクシネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼラート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス(*t*-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリリス(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(*t*-ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられる。これらが単独或いは併用して使用できる。その使用量はモノマー 100質量部に対し、0.05質量部以上(好ましくは 0.1~15質量部)の濃度で用いられる。

【0114】

(他の生分解性プラスチック)

さらに本発明においては、生分解性プラスチックについても好ましく使用できる。生分解性プラスチックとしては、「エコスター」「エコスタープラス」(萩原工業)「バイオボール」(モンサント)「アジコート」(味の素)「セルグレン」(ダイセル化学)「ショールックス」「ビオノーレ」(昭和電工)「ラクティ」(島津製作所)「レイシア」(三井化学)、「バイオグリーン」(三菱ガス化学)等が挙げられる。

【0115】

これらのバインダー樹脂と本発明の荷電制御剤の組合せは、バインダー樹脂の高分子の構造と荷電制御剤のポリマー鎖の高分子構造とができるだけ類似していることが好ましい。バインダー樹脂の高分子構造と荷電制御剤のポリマー鎖の高分子構造が大きく異なるとバインダー樹脂中への荷電制御剤の分散が不十分になりやすい。

【0116】

本発明の荷電制御剤をバインダー樹脂に内添する質量割合は、通常 0.1~50質量%、好ましくは 0.3~30質量%、さらに好ましくは、0.5~20質量%である。ここで、内添する荷電制御剤の質量割合が 0.1質量%未満であると、帯電量が低く、50質量%を超えるとトナーの帯電安定性が悪くなる。

【0117】

<着色剤>

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色剤としては、通常、トナーを製造する際に用いられているものであればいずれも使用でき、特に限定されるものではない。例えば、カーボンブラック、チタンホワイト、その他あらゆる顔料及び/または染料を用いることができる。

【0118】

例えば、本発明の静電荷像現像用トナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、着色剤としては、例えば、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.

アシッドレッド1、C.I. ベーシックレッド1、C.I. モーダントレッド30、C.I. ダイレクトブルー1、C.I. ダイレクトブルー2、C.I. アシッドブルー9、C.I. アシッドブルー15、C.I. ベーシックブルー3、C.I. ベーシックブルー5、C.I. モーダントブルー7、C.I. ダイレクトグリーン6、C.I. ベーシックグリーン4、C.I. ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等を使用することができる。

【0119】

また、本発明の静電荷像現像用トナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、着色剤として次の様なものを使用することができる。例えば、マゼンタ色トナー用の着色顔料としては、C.I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、C.I. ピグメントバイオレット19、C.I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35等が挙げられる。

【0120】

本発明においては、上記に挙げた顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料とを併用して、その鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。その場合に使用し得るマゼンタ用染料としては、C.I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C.I. ディスパースレッド9、C.I. ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C.I. ディスパースバイオレット1等の油溶染料、C.I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C.I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28等の塩基性染料が挙げられる。

【0121】

その他の着色顔料としては、シアン用着色顔料としては、C.I. ピグメントブルー2、3、15、16、17、C.I. バットブルー6、C.I. アシッドブルー45、または、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0122】

イエロー用着色顔料としては、C.I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、C.I. バットイエロー1、3、20等が挙げられる。

【0123】

上記したような染料及び顔料は、単独で使用してもよく、さもなければ、所望とするトナーの色調を得るために任意に混合して使用してもよい。なお、環境保全や人体に対する安全性などを考慮した場合には、各種の食用色素を好適に使用できる。上記したような着色剤のトナー中の含有量は、所望とする着色効果などに応じて広く変更することが可能である。通常、最も良好なトナー特性を得るため、すなわち、印字の着色力、トナーの形状安定性、トナーの飛散などを考慮した場合、これらの着色剤は、通常、バインダー樹脂100質量部に対して、0.1～60質量部好ましくは0.5～20質量部程度の割合で使用される。

【0124】

<トナーの他の成分>

本発明の静電荷像現像用トナー中には、上記したバインダー樹脂及び着色剤成分の他に、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で(バインダー樹脂成分の含有量より少ない割合で)以下の化合物を含有させてもよい。例えば、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、低分子量ポリエチレンまたは低分子量ポリプロピレンの如き脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、及び、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等である。これらの中でも好ましく用いられるワックス類としては、具体的には、低分子量ポリプロピレン及びこの副生成物、低分子量ポリエステル及びエステル系ワックス、脂肪族の誘導体が挙げられる。これらのワックスから、種々の方法によりワックスを分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また、分別後に酸化やブロック共重合、グラフト変性を行ってもよい。

【0125】

特に、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、上記したようなワックス成分を含み、しかも透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてトナーの断層観察を行った場合に、これらのワックス成分が、バインダー樹脂中に実質的に球状及び/または紡錘形の島状に分散されている場合に優れた特性のトナーとなる。

【0126】

<トナーの作成方法>

上記のような構成を有する本発明の静電荷像現像用トナーを作製する具体的な方法としては、従来公知の方法をいずれも用いることができる。本発明の静電荷像現像用トナーは、例えば、下記の工程によってトナーを得る、所謂粉碎法によって作製できる。即ち、具体的には、上記ポリヒドロキシアルカノエートと、バインダー樹脂等の樹脂類、その他、必要に応じて添加されるワックスを、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により充分混合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熟混練機を用いて溶融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に、着色剤としての顔料、染料、または磁性体、必要に応じて添加される金属化合物等の添加剤を分散または溶解せしめ、冷却固化後、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により固化物を粉碎した後、分級を行って所望の粒径を有する本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。尚、上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0127】

また、バインダー樹脂と上記ポリヒドロキシアルカノエートを溶剤(トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、エチレンジクロライドなどのハロゲン化物、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトンおよびジメチルホルムアミドなどのアミドなど)を用い、溶液混合し、攪拌処理後、水中に投じて再沈澱せしめ、濾過、乾燥後、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により固化物を粉碎した後、分級を行って所望の粒径を有する本発明の静電荷像現像用トナーを得ることもできる。尚、上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0128】

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、下記のような所謂重合法によって作製することもできる。即ち、この場合には、上記ポリヒドロキシアルカノエートと、重合性単量体、着色剤としての顔料、染料、または磁性体、必要に応じて、架橋剤、重合開始剤、ワックス、その他の添加剤等の材料を混合分散し、界面活性剤等の存在下、水系分散媒体中で懸濁重合することにより重合性着色樹脂粒子を合成し、得られた粒子を固液分離した後、乾燥し、必要に応じて分級を行って本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0129】

さらには、荷電制御剤を含まない着色微粒子を上記方法により調製し、次いで上記ポリヒドロキシアルカノエートを単独もしくはコロイダルシリカ等の外添剤と共にメカノケミカル的な方法等により粒子表面に固着添加することも出来る。

【0130】

(シリカ外添剤)

本発明においては、上記のような方法によって作製されたトナーに、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を外添することが好ましい。この際に用いられるシリカ微粉末としては、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上(特に $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$)の範囲内のものが良好な結果を与える。この場合のシリカ微粉末の量としては、トナー粒子 100質量部に対して、シリカ微粉末を 0.01~8 質量部、好ましくは 0.1~5 質量部程度使用することが好ましい。この際に使用するシリカ微粉末としては、必要に応じて、疎水化及び帯電性コントロールの目的で、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理されたものを使用することが好ましい。これらの処理剤は混合して使用してもよい。

【0131】

(無機粉体)

また、トナーの現像性及び耐久性を向上させるために、次に挙げるような無機粉体を添加することも好ましい。例えば、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンの如き金属の酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムの如き複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウムの如き金属塩；カオリンの如き粘土鉱物；アパタイトの如きリン酸化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素の如きケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトの如き炭素粉末が挙げられる。これらの中でも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムの微粉末を使用することが好ましい。

【0132】

(滑剤)

更に、下記に挙げるような滑剤粉末をトナーに添加してもよい。例えば、テフロン、ポリフッ化ビニリデンの如きフッ素樹脂；フッ化カーボンの如きフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸誘導体；硫化モリブデン等が挙げられる。

【0133】

<キャリアについて>

上記のような構成を有する本発明の静電荷像現像用トナーは、単独で非磁性一成分現像剤として使用されたり、磁性キャリアとともに磁性二成分現像剤を構成したりする非磁性トナーや、単独で磁性一成分トナーとして使用される磁性トナー等の、従来公知の種々のトナーに適用することができる。ここで二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものをいずれも使用することができる。具体的には、表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物で形成される平均粒径 $20\sim 300\mu\text{m}$ の粒子を、キャリア粒子として使用できる。また、本発明において用いるキャリアは、上記したキャリア粒子の表面が、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂の如き物質によって付着または被覆されているものであることが好ましい。

【0134】

<磁性トナー>

本発明の静電荷像現像用トナーは、磁性材料をトナー粒子中に含有させ磁性トナーとしてもよい。この場合には、磁性材料に、着色剤の役割を兼ねさせることもできる。この際に使用される磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンゲステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。本発明において用いることのできるこれらの磁性材料としては、平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー

中に含有させる量としては、バインダー樹脂100質量部に対し20～200質量部、特に好ましくは、バインダー樹脂100質量部に対して40～150質量部とすることが好ましい。

【0135】

更に、高画質化を達成するためには、より微小な潜像ドットを忠実に現像することを可能にする必要があり、そのためには、例えば、本発明の静電荷像現像用トナー粒子の重量平均径が $4\mu\text{m}$ ～ $9\mu\text{m}$ の範囲内となるように調整することが好ましい。即ち、重量平均径が $4\mu\text{m}$ 未満のトナー粒子では、転写効率の低下が生じ、感光体上に転写残トナーが多く残り易く、カブリ・転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となり易く、好ましくない。また、トナー粒子の重量平均径が $9\mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像の飛び散りが生じ易い。

【0136】

本発明において、トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTA-II型或いはコールターマルチサイザー(コールター社製)等を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC-9801 パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続して測定した。その際に使用する電解液として、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。電解液としては、例えば、市販のISOTON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)を使用することもできる。具体的な測定法としては、上記電解水溶液 100～150ml中に、分散剤として界面活性剤(好ましくは、アルキルベンゼンスルホン酸塩を使用する)を 0.1～5ml加え、更に、測定試料を2～20mg 加えて測定用試料とする。測定の際には、この測定試料が懸濁された電解液を超音波分散器で約1～3分間分散処理を行った後、前記コールターカウンターTA-II型によりアパーチャーとして $100\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、 $2\mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定し、体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径(D4)、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径(D1)を求めた。

【0137】

<帯電量>

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、単位質量あたりの帯電量(二成分法)が $-10\sim-80\mu\text{C/g}$ 、より好ましくは $-15\sim-70\mu\text{C/g}$ であることが、電圧を印加した転写部材を用いる転写方法において転写効率を向上させる上で好ましい。

【0138】

本発明において使用した二成分法による帯電量(二成分トリボ)の測定法を以下に示す。測定には、図7に示した帯電量測定装置を使用した。まず、一定環境下、キャリアとしてEFV 200 / 300(パウダーテック社製)を用い、該キャリア 9.5g に対して、測定対象のトナー 0.5g を加えた混合物を、50～100ml容量のポリエチレン製の瓶に入れ、振幅を一定にした振とう機に設置して、振とう条件を、振幅 100mm、振とう速度 1分間 100回往復に設定し、一定時間振とうする。次いで、図7に示した帯電量測定装置の底に 500 メッシュのスクリーン 43のある金属製の測定容器 42 に、前記混合物 1.0～1.2g を入れて、金属製のフタ 44 をする。この時の測定容器 42 全体の質量を秤かりW1(g)とする。次に、不図示の吸引機(測定容器 22 と接する部分は少なくとも絶縁体)で吸引口 47から吸引し、風量調節弁 46 を調節して真空計 45 の圧力が 2450 Pa(250mmAq)になるようにする。この状態で一分間吸引を行って、トナーを吸引除去する。この時の電位計 49 の電位をV(ボルト)とする。ここで 48 はコンデンサーであり容量をC(μF)とする。また、吸引後の測定機全体の質量を秤かりW2(g)とする。トナーの摩擦帯電量($\mu\text{C/g}$)は、これらの測定値から、下式によって計算される。

$$\text{摩擦帯電量}(\mu\text{C/g}) = C \times V / (W1 - W2)$$

<バインダー樹脂の分子量分布>

また、本発明の静電荷像現像用トナーの構成材料に用いられるバインダー樹脂としては、特に、粉碎法で作製した場合に、GPCによる分子量分布において、低分子量領域にお

けるピークが 3,000~15,000 の範囲にあるようにすることが好ましい。即ち、低分子量領域における GPC ピークが 15,000 を超えると、転写効率の向上が充分なものが得られ難くなる場合がある。また、低分子量領域における GPC ピークが 3,000 未満のバインダー樹脂を用いると、表面処理時に融着を生じ易くなるので、好ましくない。

【0139】

本発明において、バインダー樹脂の分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定した。具体的な GPC の測定方法としては、予めトナーを THF (テトラヒドロフラン) 溶剤でソックスレー抽出器を用いて 20 時間抽出を行ったサンプルを測定用に使い、カラム構成は、昭和電工製 A-801、802、803、804、805、806、807 を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定した。また、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比率 (M_w/M_n) が、2~100 の範囲内にあるバインダー樹脂を使用することが好ましい。

【0140】

<トナーのガラス転移点>

更に、本発明のトナーは、適宜な材料を用いることによって、定着性、保存性の観点から、そのガラス転移点 T_g が、40℃~75℃、更に好ましくは、52℃~70℃となるように調製されることが好ましい。この場合におけるガラス転移点 T_g の測定には、例えば、パーキンエルマー社製の DSC-7 のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計を用いて測定を行えばよい。測定方法としては、ASTM D 3418-82 に準じて行う。本発明においては、ガラス転移点 T_g を測定する場合に、測定試料を 1 回昇温して全履歴をとった後、急冷し、再度、温度速度 10℃/min、温度 0~200℃の範囲で昇温させたときに測定される DSC 曲線を用いるとよい。

【0141】

<画像形成方法>

上記で説明した構成を有する本発明の静電荷現像用トナーは、少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加して、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する加熱定着工程とを有する画像形成方法、或いは、転写工程が、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第 1 の転写工程と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第 2 の転写工程とからなる画像形成方法に適用することが特に好ましい。

【実施例】

【0142】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本実施例は、本発明をなんら限定するものではない。また、以下の配合における部数は全て質量部である。また、「%」は特に標記した以外は質量基準である。

【0143】

まず、本発明による荷電制御剤の製造方法の例として、本発明におけるポリヒドロキシアルカノエートの微生物生産工程及びその後の化学処理工程を有する製造方法を以下に示す(実施例 1~5)。

【0144】

(実施例 1)

<予備調製 1: ω -アルケン PHA の生合成(1)>

500ml 容振盪フラスコを 20 本用意し、各々についてポリペプトン(和光純薬)0.5wt%、5-フェノキシ吉草酸 6 mmol/L 及び 10-ウンデセン酸 3.75 mmol/L を前記 M9 培地 200ml に溶解し、500ml 容振盪フラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後、室温まで冷却した。調整した培地中に、予めポリペプトン 0.5% を含む M9 培地で 8 時間振盪培養したシュードモナス・チコリアイ YN2 株の培養液を各々に 2 ml 加え、30℃、64 時間培養した。培養後、培養液を纏めて、遠心分離により菌体を回収し、メタノール洗浄した後乾

燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、35℃で72時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムを0.45 μ mメンブランフィルターにより濾過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノール中に再沈殿し、ポリマーを回収した。その後、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。

【0145】

得られたポリマーまた、凍結乾燥された菌体の重量(菌体乾燥重量)を秤量した。本例では、PHA 1528mg(乾燥重量)が得られた。得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL SuperHM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=104000$ 、重量平均分子量 $M_w=231000$ であった。

【0146】

更に、得られたPHAの構造を特定するため、以下の条件でNMR分析を行った。

<測定機器> FT-NMR: Bruker DPX400

共鳴周波数: $^1\text{H}=400\text{MHz}$

<測定条件> 測定核種: ^1H

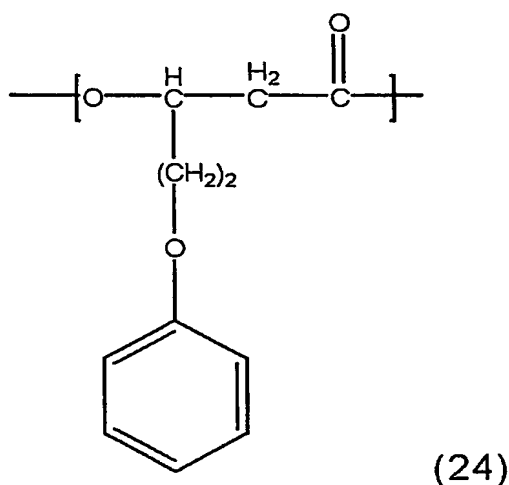
使用溶媒: TMS/ CDCl_3

測定温度: 室温

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(24)に示す3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸、化学式(25)に示す3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、化学式(23)に示す3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、化学式(26)に示す3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸を含む、ポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。

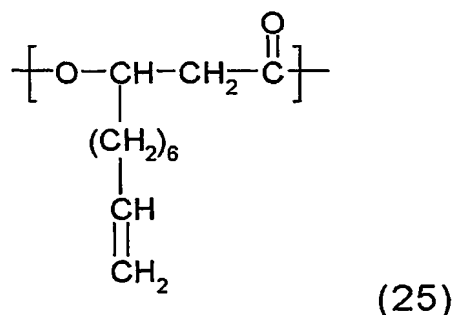
【0147】

【化18】



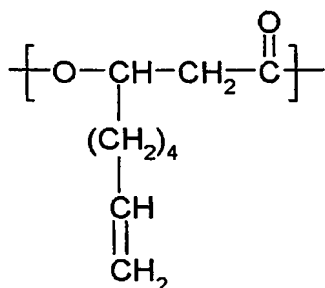
【0148】

【化19】



【0149】

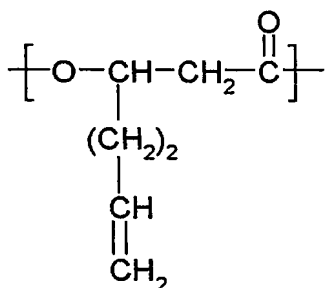
【化20】



(26)

【0150】

【化21】



(27)

【0151】

また、そのユニットの割合は¹H-NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸69mol%、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸の3つのユニット合計23mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)8mol%であることを確認した。

【0152】

この結果から、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸ユニットを含む化学式(19)で表されるPHAであることが確認された。

【0153】

<酸化反応による脂肪族カルボキシPHA合成(1)>

予備調製1で得られたポリヒドロキシアルカノート303mgを200ml容ナスフラスコに加え、ジクロロメタン20mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸3ml、18-クラウン-6-エーテル300mgを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム241mgをゆっくり加えて、室温で20時間攪拌した。反応終了後、水50ml及び亜硫酸水素ナトリウムを加えた。その後、1.0mol/L(1.0N)塩酸により液性をpH1にした。混合溶液中のジクロロメタンをエバポレーターにより留去した後、溶液中のポリマーを回収した。これをメタノール100mlで洗浄し、更に純水100mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することで目的とするPHAを247mg得た。

【0154】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量Mn=29400、重量平均分子量Mw=102800であった。

【0155】

得られたPHAの構造を特定するため、前述の条件でNMR分析を行った。

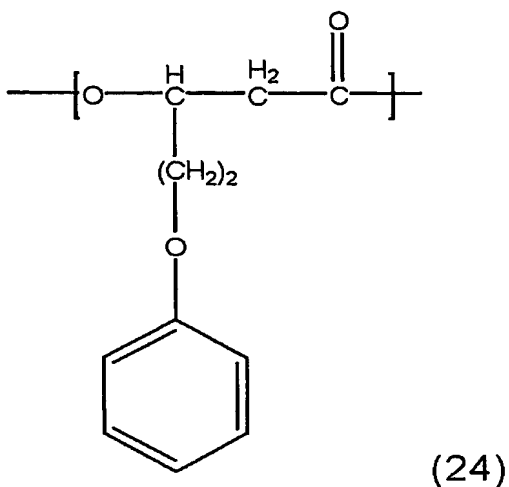
【0156】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(24)に示す3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸、化学式(28)に示す3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、化学式(29)に示

す3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸、化学式(30)に示す3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸を含む、ポリヒドロキシアリカノエート共重合体であることが確認された。

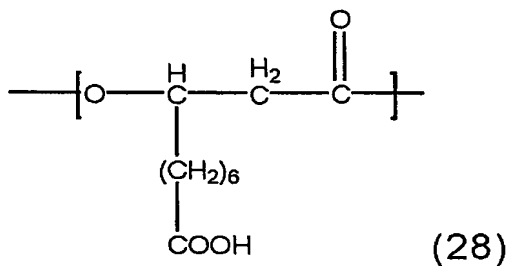
【0157】

【化22】



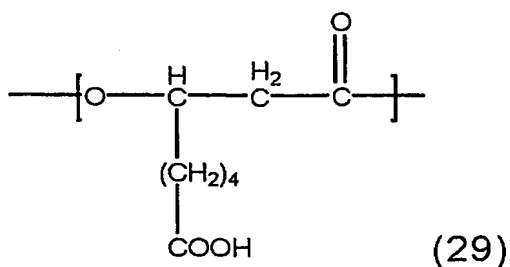
【0158】

【化23】



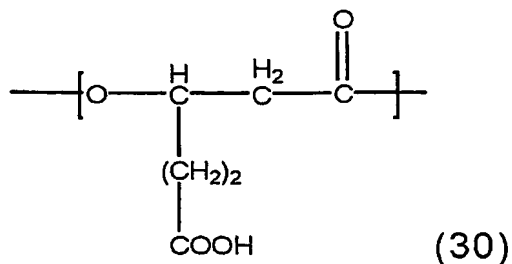
【0159】

【化24】



【0160】

【化25】



【0161】

更に、得られたPHAのユニットの割合を算出するため、トリメチルシリルジアゾメタ

ンを用いたPHAの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

【0162】

目的物であるPHA 50mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム3.5ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに0.63mol/Lトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(東京化成)2mlを加えて、室温で30分間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでPHAを49mg得た。

【0163】

前述と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、ユニットの割合は、3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸83mol%、3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、3-ヒドロキシ-7-ヘプタン酸、3-ヒドロキシ-5-吉草酸の3つのユニット合計8mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)9mol%であることを確認した。

【0164】

以上の方法をスケールアップすることにより、50gのPHAを得、これをPHA(1)とした。

【0165】

[実施例2]

<予備調製2: ω -アルケンPHAの生合成(2)>

500ml容振盪フラスコを20本用意し、各々にポリペプトン(和光純薬)0.5wt%、4-シクロヘキシル酪酸6mmol/L及び10-ウンデセン酸3mmol/Lを前記M9培地200mlに溶解し、500ml容振盪フラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後、室温まで冷却した。調整した培地中に、予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で8時間振盪培養したシュードモナス・チコリアイYN2株の培養液を各々2ml加え、30℃、60時間培養した。培養後、培養液を纏めて、遠心分離により菌体を回収し、メタノール洗浄した後乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、25℃で72時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムを0.45 μ mメンブランフィルターにより濾過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノール中に再沈殿し、ポリマーを回収した。その後、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。

【0166】

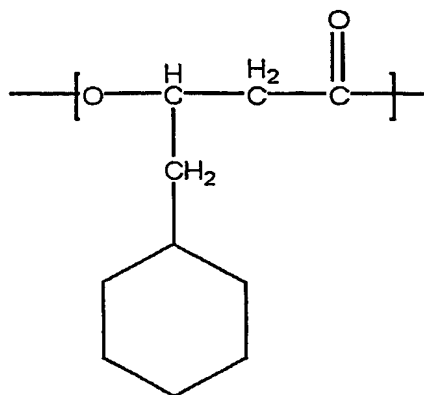
得られたポリマーまた、凍結乾燥された菌体の重量(菌体乾燥重量)を秤量した。本例では、PHA1433mg(乾燥重量)が得られた。得られたPHAの平均分子量は、実施例1と同様のGPC条件で評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=143000$ 、重量平均分子量 $M_w=458000$ であった。更に、得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。

【0167】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(31)に示す3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシル酪酸、化学式(25)に示す3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、化学式(26)に示す3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸を含む、ポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

【0168】

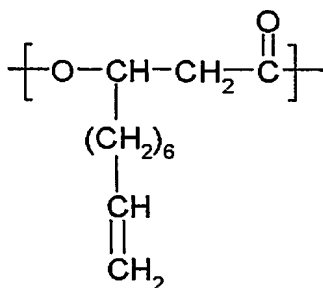
【化 26】



(31)

【0169】

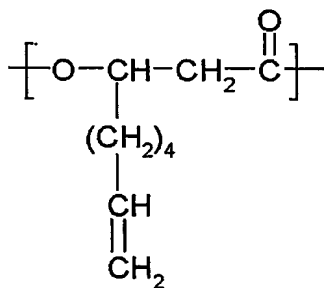
【化 27】



(25)

【0170】

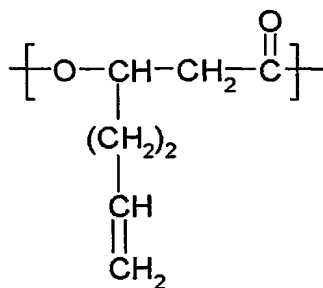
【化 28】



(26)

【0171】

【化 29】



(27)

【0172】

また、そのユニットの割合は¹H-NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸の3つのユニット合計37mol%、3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシル酪酸、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒド

ロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)63mol%であることを確認した。

【0173】

<酸化反応による脂肪族カルボキシPHA合成(2)>

予備調製2で得られたポリヒドロキシアルカノエート301mgを200ml容ナスフラスコ中に加え、ジクロロメタン20mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸3ml、18-クラウン-6-エーテル541mgを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム430mgをゆっくり加えて、室温で20時間攪拌した。反応終了後、水50ml及び亜硫酸水素ナトリウムを加えた。その後、1.0mol/L(1.0N)塩酸により液性をpH1にした。混合溶液中のジクロロメタンをエバポレーターにより留去した後、溶液中のポリマーを回収した。これをメタノール100mlで洗浄し、更に純水100mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することで目的とするPHAを184mg得た。

【0174】

得られたPHAの平均分子量は、実施例1と同様に評価した結果、数平均分子量 $M_n=111800$ 、重量平均分子量 $M_w=272800$ であった。

【0175】

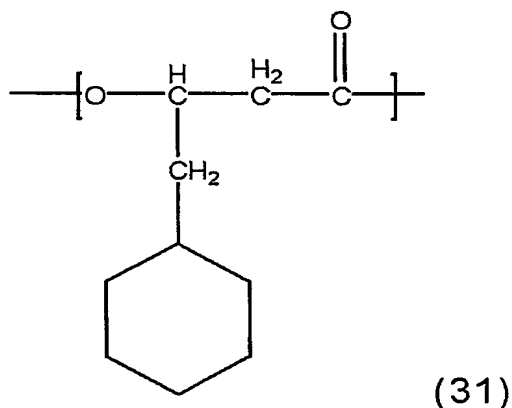
得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。

【0176】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(31)に示す3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシル酪酸、化学式(28)に示す3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、化学式(29)に示す3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸、化学式(30)に示す3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸を含む、ポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

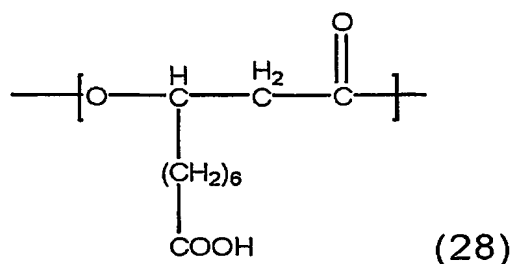
【0177】

【化30】



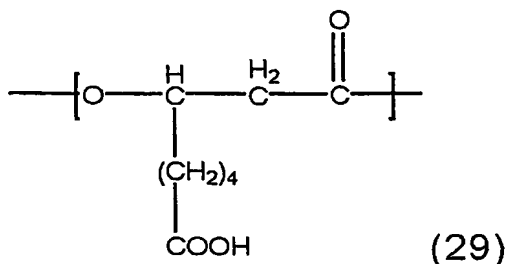
【0178】

【化31】



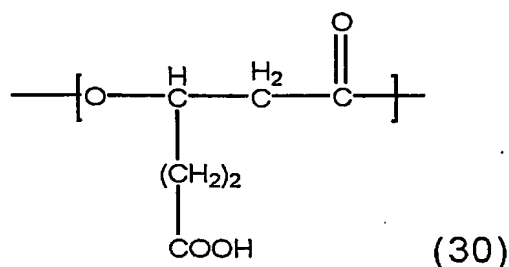
【0179】

【化 3 2】



【0180】

【化 3 3】



【0181】

更に、得られたPHAのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いPHAの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

【0182】

目的物であるPHA 30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.4mlを加えて溶解した。これに0.63mol/Lトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(東京化成)0.9mlを加えて、室温で30分間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでPHAを31mg得た。

【0183】

前述と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、ユニットの割合は、¹H-NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、3-ヒドロキシ-7-ヘプタン酸、3-ヒドロキシ-5-吉草酸の3つのユニット合計9mol%、3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシル酪酸及びその他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計91mol%であることを確認した。

【0184】

以上の方法をスケールアップすることにより、50gのPHAを得、これをPHA(2)とした。

(実施例3)

<予備調製3: ω-アルケンPHAの生合成(3)>

2000ml容振盪フラスコを3本用意し、各々にポリペプトン(和光純薬)0.5wt%5-(フェニルスルファニル)吉草酸4.8mmol/L及び10-ウンデセン酸2mmol/Lを前記M9培地1000mlに溶解し、2000ml容振盪フラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後、室温まで冷却した。調整した培地中に、予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で8時間振盪培養したシュドモナス・チコリアイ YN2株の培養液を各々10ml加え、30℃、38時間培養した。培養後、培養液を纏めて、遠心分離により菌体を回収し、メタノール洗浄した後乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、35℃で25時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムを0.45μmメンブランフィルターにより濾過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノール中に再沈殿し、ポリマーを回収した。その後、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。

【0185】

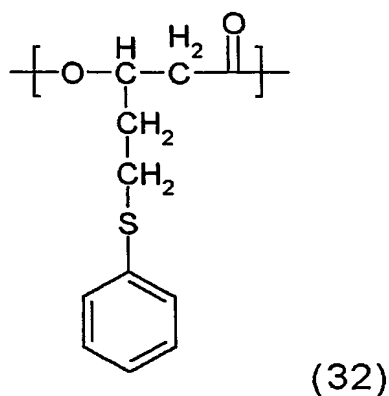
得られたポリマーを秤量した結果、本例では、PHA 1934mg(乾燥重量)が得られた。得られたPHAの平均分子量は、実施例1と同様に評価した結果、数平均分子量 $M_n=430000$ 、重量平均分子量 $M_w=1500000$ であった。更に、得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。

【0186】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(32)に示す3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸、化学式(25)に示す3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、化学式(26)に示す3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸を含む、ポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。

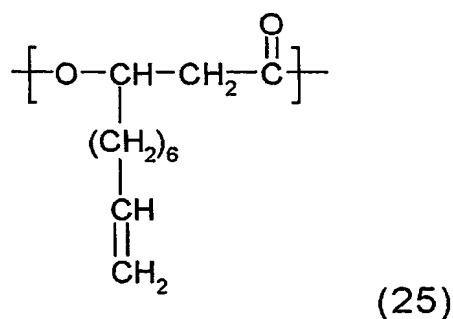
【0187】

【化34】



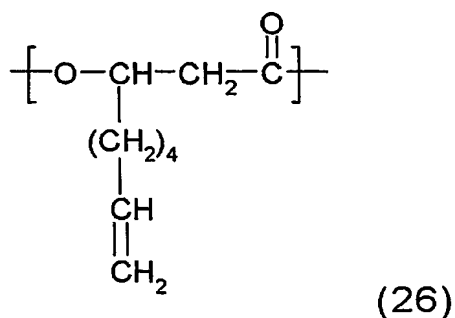
【0188】

【化35】



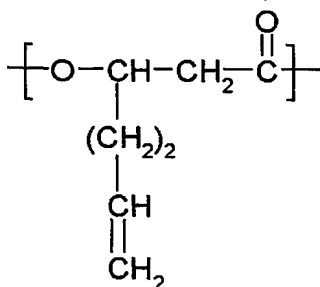
【0189】

【化36】



【0190】

【化37】



(27)

【0191】

また、そのユニットの割合は¹H-NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸78mol%、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸の3つのユニット合計19mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)3mol%であることを確認した。

【0192】

<酸化反応による脂肪族カルボキシPHA合成(3)>

予備調製3で得られたポリヒドロキシアルカノート302mgを200ml容ナスフラスコ中に加え、ジクロロメタン20mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸3ml、18-クラウン-6-エーテル1154mgを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム917mgをゆっくり加えて、室温で19時間攪拌した。反応終了後、水50ml及び亜硫酸水素ナトリウムを3010mg加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH1にした。混合溶液中のジクロロメタンをエバポレーターにより留去した後、溶液中のポリマーを回収した。これをメタノール100mlで洗浄し、更に純水100mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することで目的とするPHAを311mg得た。

【0193】

得られたPHAの平均分子量は、実施例1と同様に評価した結果、数平均分子量Mn=62000、重量平均分子量Mw=260000であった。

【0194】

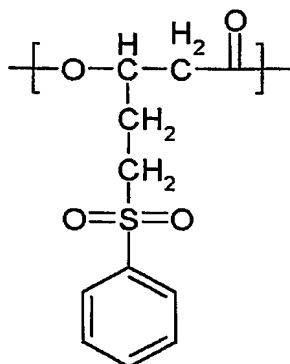
得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。

【0195】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(33)に示す3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸、化学式(28)に示す3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、化学式(29)に示す3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸、化学式(30)に示す3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸を含む、ポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

【0196】

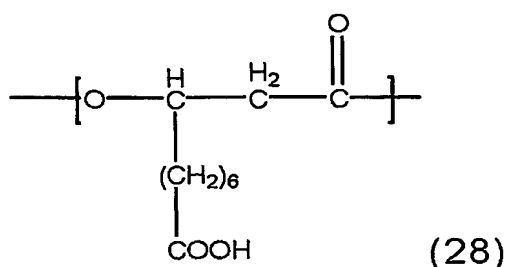
【化38】



(33)

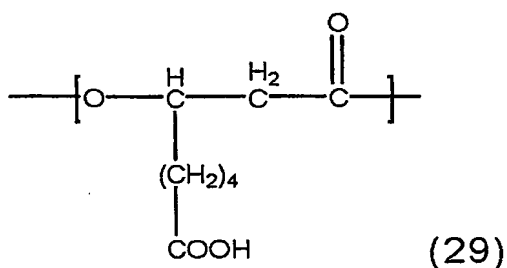
【0197】

【化39】



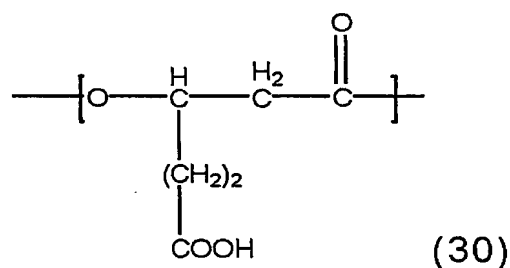
【0198】

【化40】



【0199】

【化41】



【0200】

更に、得られたPHAのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いPHAの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

【0201】

目的物であるPHA 30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに0.63mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich)0.5mlを加えて、室温で30分間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでPHAを31mg得た。

【0202】

前述と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、ユニットの割合は、¹H-NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸89mol%、3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、3-ヒドロキシ-7-ヘプタン酸、3-ヒドロキシ-5-吉草酸の3つのユニット合計8mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計3mol%であることを確認した。

【0203】

以上の方法をスケールアップすることにより、50gのPHAを得、これをPHA(3)とした。

【0204】

(実施例 4)

<予備調製 4: ω -アルケン P H A の生合成 (4)>

2000ml 容振盪フラスコを 3 本用意し、各々にポリペプトン(和光純薬)0.5wt%、5-フェニル吉草酸 6 mmol/L 及び 10-ウンデセン酸 1.5 mmol/L を前記 M 9 培地 1000ml に溶解し、2000ml 容振盪フラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後、室温まで冷却した。調整した培地中に、予めポリペプトン 0.5% を含む M 9 培地で 8 時間振盪培養したシェードモナス・チコリアイ Y N 2 株の培養液を各々 10ml 加え、30℃、60 時間培養した。培養後、各培養液を集めて遠心分離により菌体を回収し、メタノール洗浄した後乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、25℃で 72 時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムを 0.45 μ m メンブランフィルターにより濾過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノール中に再沈殿し、ポリマーを回収した。その後、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。

【0205】

得られたポリマーを秤量した結果、本例では、P H A 1533mg(乾燥重量)が得られた。

【0206】

得られた P H A の平均分子量は、実施例 1 と同じ条件で評価した結果、数平均分子量 $M_n = 72000$ 、重量平均分子量 $M_w = 170000$ であった。

【0207】

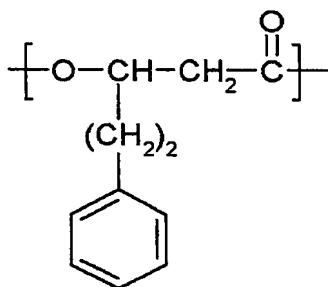
更に、得られた P H A の構造を特定するため、実施例 1 と同様の条件で N M R 分析を行った。

【0208】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(34)に示す 3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸、化学式(25)に示す 3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、化学式(26)に示す 3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、化学式(27)に示す 3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸を含む、ポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

【0209】

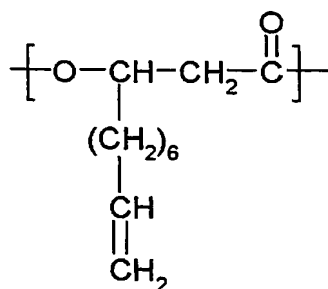
【化 4 2】



(34)

【0210】

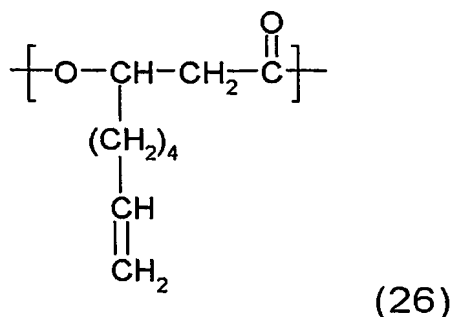
【化 4 3】



(25)

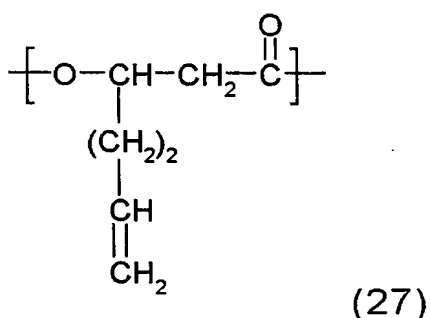
【0211】

【化 4 4】



【0 2 1 2】

【化 4 5】



【0 2 1 3】

また、そのユニットの割合は¹H-NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸の3つのユニット合計12mol%、3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸85mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)3mol%であることを確認した。

【0 2 1 4】

<酸化反応による脂肪族カルボキシPHA合成(4)>

予備調製4で得られたポリヒドロキシアルカノエート1002mgを500ml容ナスフラスコに加え、アセトン60mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸10ml、18-クラウン-6-エーテル537mgを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム429mgをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル40ml、水30ml及び亜硫酸水素ナトリウム1000mg加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。ポリマーを抽出し、溶媒留去により、ポリマーを回収した。これを純水200mlで洗浄し、更にメタノール200mlで洗浄、更に純水200mlで3回洗浄した後、最後に200mlメタノールで洗浄しポリマーを回収した。ここで得られたポリマーは、テトラヒドロフラン10mlに溶解させ、透析膜(Spectrum社製、Spectra/Por Standard Regenerated Cellulose Dialysis Membrane 3)を用いて、メタノール500mlの入った1Lビーカー中で1昼夜、透析を行った。透析膜中にあるポリマーを回収し、減圧乾燥することで目的とするPHAを953mg得た。

【0 2 1 5】

得られたPHAの平均分子量は、実施例1と同様の条件で評価した結果、数平均分子量Mn=43000、重量平均分子量Mw=94000であった。

【0 2 1 6】

得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。

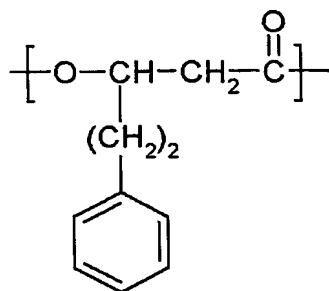
【0 2 1 7】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(34)に示す3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸、化学式(28)に示す3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、化学式(29)に示す3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸、化学式(30)に示す3-ヒドロキシ-5-カ

ルボキシ吉草酸を含む、ポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

【0218】

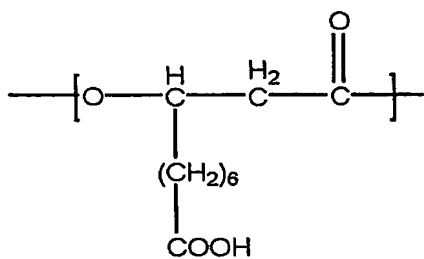
【化46】



(34)

【0219】

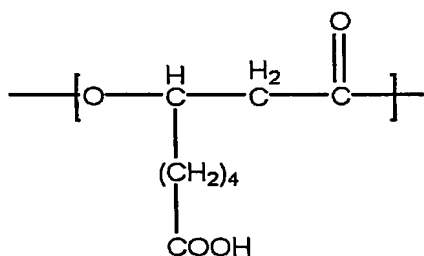
【化47】



(28)

【0220】

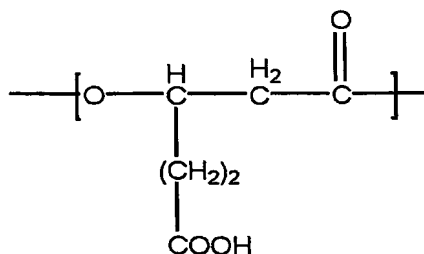
【化48】



(29)

【0221】

【化49】



(30)

【0222】

更に、得られたPHAのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いPHAの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

【0223】

目的物であるPHA30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2.0mol%/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製)0.3mlを加えて、室温で30分間攪拌した。反応終了後、エバ

ポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。更にメタノール50mlで洗浄した後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでPHAを30mg得た。

【0224】

実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。その結果、ユニットの割合は、3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸86mol%、3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸、3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸の3つのユニット合計9mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)5mol%であることを確認した。

【0225】

以上の方法をスケールアップすることにより、50gのPHAを得、これをPHA(4)とした。

【0226】

(実施例5)

<予備調製5: ω -アルケンPHAの生合成(5)>

2000ml容振盪フラスコを20本用意し、各々にポリペプトン(和光純薬)0.5wt%、5-ベンゾイル吉草酸6mmol/L及び10-ウンデセン酸1mmol/Lを前記M9培地1000mlに溶解し、2000ml容振盪フラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後、室温まで冷却した。調整した培地中に、予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で8時間振盪培養したシェードモナス・チコリアイ YN2株の培養液を各々10ml加え、30℃、60時間培養した。培養後、各培養液を集めて遠心分離により菌体を回収し、メタノール洗浄した後乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、25℃で72時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムを0.45 μ mメンブランフィルターにより濾過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノール中に再沈殿し、ポリマーを回収した。その後、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。

【0227】

得られたポリマーを秤量した結果、本例では、PHA1027mg(乾燥重量)が得られた。

【0228】

得られたPHAの平均分子量は、実施例1と同様の条件で評価した結果、数平均分子量 $M_n=120000$ 、重量平均分子量 $M_w=370000$ であった。

【0229】

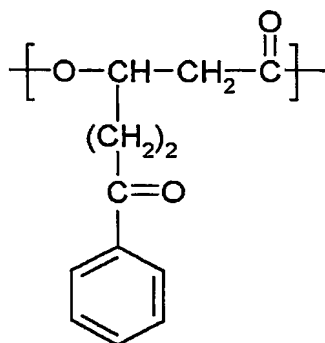
更に、得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。

【0230】

その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(35)に示す3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸、化学式(25)に示す3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、化学式(26)に示す3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、化学式(27)に示す3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸を含む、ポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

【0231】

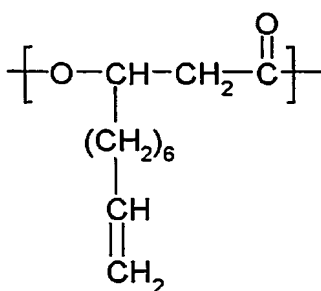
【化50】



(35)

【0232】

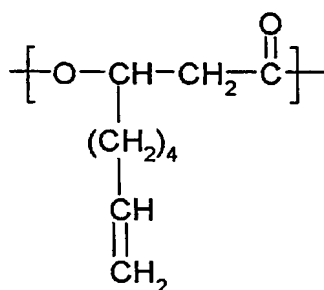
【化51】



(25)

【0233】

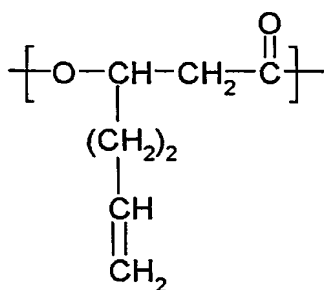
【化52】



(26)

【0234】

【化53】



(27)

【0235】

また、そのユニットの割合は¹H-NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸、3-ヒドロキシ-8-ノネン酸、3-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸の3つのユニット合計11mol%、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸82mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)7mol%であることを確認した。

予備調製5で得られたポリヒドロキシアルカノエート1003mgを500ml容ナスフラスコ中に加え、ジクロロメタン20mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸10ml、18-クラウン-6-エーテル410mgを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム327mgをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、水100ml及び亜硫酸水素ナトリウム1000mg加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。混合溶媒中のジクロロメタンをエバポレーターにより留去した後、溶液中のポリマーを回収した。これを純水200mlで洗浄し、更にメタノール200mlで洗浄、更に純水200mlで3回洗浄した後、最後に200mlメタノールで洗浄しポリマーを回収した。ここで得られたポリマーは、テトラヒドロフラン10mlに溶解させ、透析膜(Spectrum社製、Spectra/Por Standard Regenerated Cellulose Dialysis Membrane 3)を用いて、メタノール500mlの入った1Lビーカー中で1昼夜、透析を行った。透析膜中に

あるポリマーを回収し、減圧乾燥することで目的とするPHAを948mg得た。

【0236】

得られたPHAの平均分子量は、実施例1と同様の条件で評価した結果、数平均分子量 $M_n=76000$ 、重量平均分子量 $M_w=235000$ であった。

【0237】

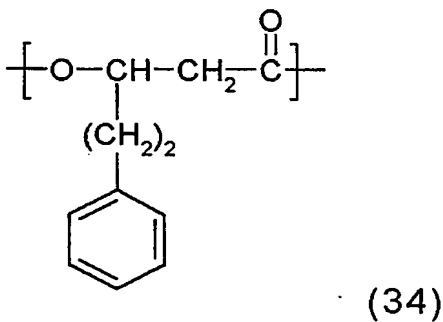
得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。

【0238】

その結果、モノマーユニットとして化学式(35)に示す3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸、化学式(28)に示す3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、化学式(29)に示す3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸、化学式(30)に示す3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸を含む、ポリヒドロキシアリカノエート共重合体であることが確認された。

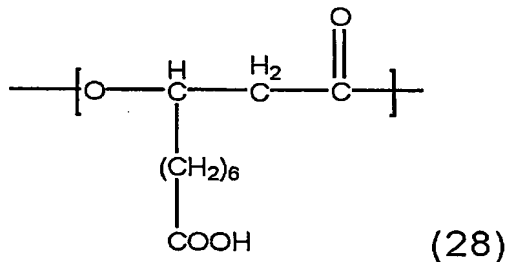
【0239】

【化54】



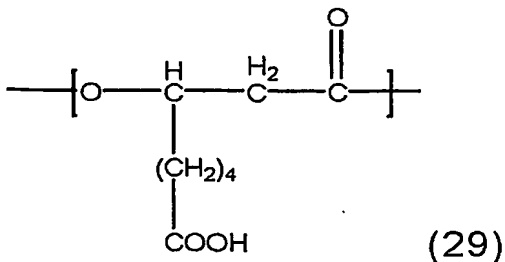
【0240】

【化55】



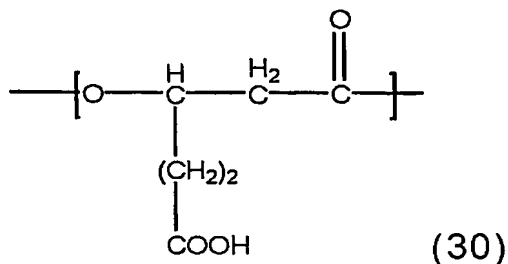
【0241】

【化56】



【0242】

【化 57】



【0243】

更に、得られたPHAのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いPHAの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

【0244】

目的物であるPHA30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2.0mol%/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製)0.3mlを加えて、室温で30分間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。更にメタノール50mlで洗浄した後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでPHAを29mg得た。

【0245】

実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。その結果、ユニットの割合は、3-ヒドロキシ-5-ベンゾイル吉草酸84mol%、3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸、3-ヒドロキシ-7-カルボキシヘプタン酸、3-ヒドロキシ-5-カルボキシ吉草酸の3つのユニット合計9mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)7mol%であることを確認した。

【0246】

以上の方法をスケールアップすることにより、50gのPHAを得、これをPHA(5)とした。

【0247】

(実施例6)

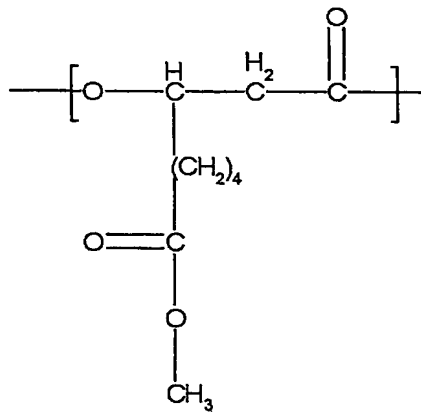
前記M9培地1000mlに、ポリペプトン(和光純薬)5.0g、及び5-フェニル吉草酸、セバシン酸モノメチルエステルをそれぞれ最終濃度4mmol/L、1mmol/Lになるよう添加し、2000ml容振とうフラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後室温まで冷却した。調製した培地中に、予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で30℃、8時間振とう培養したシュードモナスチコリアイYN2株の培養液を5ml加え、30℃、40時間培養した。培養後、遠心分離により菌体を収穫し、メタノールで洗浄した後凍結乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、50℃で48時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムをろ過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノールで沈殿固化した部分を集め、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。得られたポリマーを秤量した結果、本例では、PHA671mg(乾燥重量)が得られた。

【0248】

得られたポリマーの構造決定は、以下のメチル化分解-GC/MS法を用いて行った。即ち、ポリマー5mgを2mlのクロロホルムに溶解し、更に2mlのメタノール-3%硫酸溶液を加え、100℃で3時間半還流反応を行った。反応終了後室温まで冷却し、脱イオン水を10ml加えて攪拌分液し、有機層を硫酸マグネシウム(無水)で脱水した後、反応液をガスクロマトグラフィー-質量分析装置(GC/MS; Shimadzu QP-5050A:カラム:DB-WAXETR 0.32mm×30m)で測定を行った。メインピークとして35.6分、38.0分、45.8分の3本が見られた。それぞれのピークのマススペクトル(MS)を測定した結果、35.6分のピークは化学式(36):

【0249】

【化58】



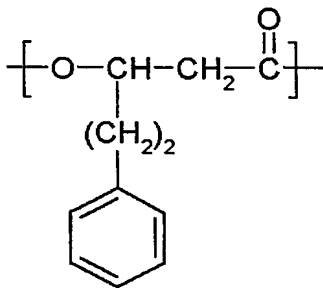
(36)

【0250】

に示すユニット由来であり、38.0分のピークは化学式(34):

【0251】

【化59】



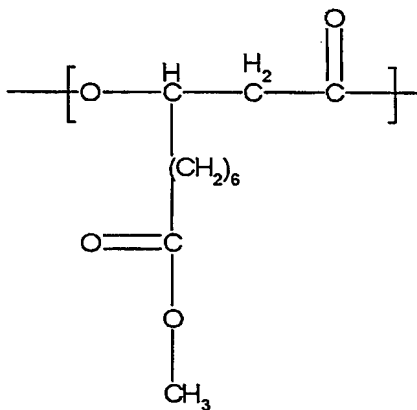
(34)

【0252】

に示すユニット由来であり、45.8分のピークは化学式(37):

【0253】

【化60】



(37)

【0254】

に示すユニット由来であった。また、TICのピークエリア比から算出した各ユニットの割合は、それぞれ12.0%、77.7%、6.7%であった。

【0255】

得られたPHAの平均分子量は、実施例1と同様の条件で評価した結果、数平均分子量 $M_n=81000$ 、重量平均分子量 $M_w=159000$ であった。

【0256】

以上の方法をスケールアップすることにより、50gのPHAを得、これをPHA(6)と

した。

【0257】

(実施例7)

2000ml容振盪フラスコを2本用意し、各々にポリペプトン(和光純薬)0.5wt%、5-フェノキシ吉草酸4mmol/L、ドデカン二酸モノエチルエステル1mmol/Lを前記M9培地1000mlに溶解し、2000ml容振盪フラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後室温まで冷却した。調製した培地中に、予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で30℃、8時間振とう培養したシュドモナス チコリアイ YN2株の培養液を5ml加え、30℃、41時間培養した。培養後、遠心分離により菌体を収穫し、メタノールで洗浄した後凍結乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、50℃で48時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムをろ過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノールで沈殿固化した部分を集め、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。得られたポリマーを秤量した結果、本例では、PHA680mg(乾燥重量)が得られた。

【0258】

得られたPHAの平均分子量は、実施例1と同様の条件で評価した結果、数平均分子量 $M_n=69000$ 、重量平均分子量 $M_w=135000$ であった。

【0259】

更に、得られたPHAの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った。

【0260】

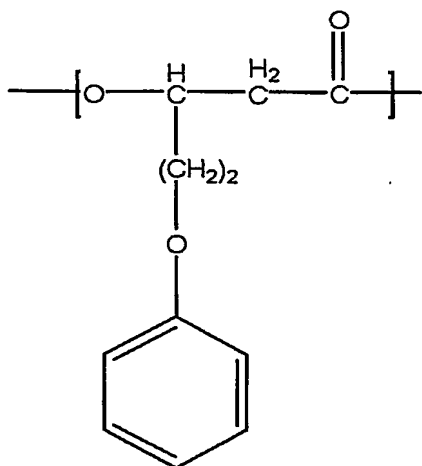
その結果、化学式(24)で示される3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸74mol%、化学式(38)で示される3-ヒドロキシ-11-エトキシカルボニルウンデカン酸、化学式(39)で示される3-ヒドロキシ-9-エトキシカルボニルノナン酸、化学式(40)で示される3-ヒドロキシ-7-エトキシカルボニルヘプタン酸の三つのユニット合わせて17mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)9mol%を含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることを確認した。

【0261】

以上の方法をスケールアップすることにより、50gのPHAを得、これをPHA(7)とした。

【0262】

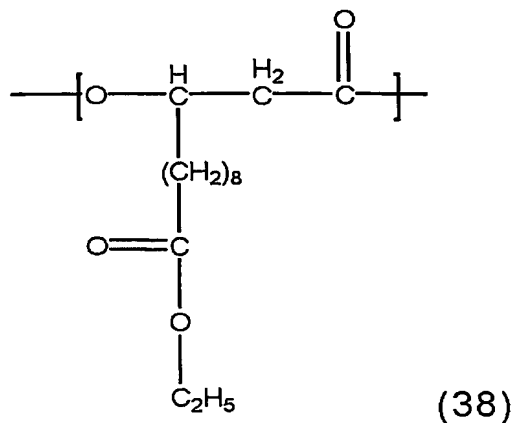
【化61】



(24)

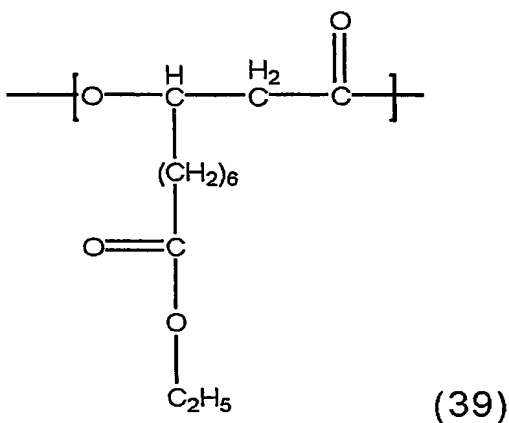
【0263】

【化 6 2】



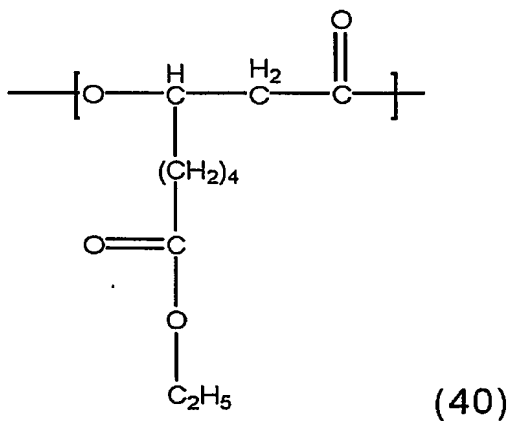
【0 2 6 4】

【化 6 3】



【0 2 6 5】

【化 6 4】



【0 2 6 6】

実施例 1 から 7 のようにして得られた化合物を例示化合物 (1) から (7) とし、実施例 8 以降に用いた。

【0 2 6 7】

次に、本発明の方法から選択される方法で実施例 1 から 5 のように製造された荷電制御剤を用いて各種トナーを製造し、評価を行った。

【0 2 6 8】

(実施例 8)

まず、高速攪拌装置 TK-ホモミキサーを備えた 2 リットル用の四つ口フラスコ中に、

Na_3PO_4 水溶液を添加し、回転数を 10,000 rpm に調整し、60℃ に加温せしめた。ここに CaCl_2 水溶液を徐々に添加していき、微小な難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

【0269】

一方、下記組成に従ってボールミルを用いて3時間分散させた後、離型剤(エステルワックス)10質量部と、重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10質量部を添加して重合性単量体組成物を調製した。

【0270】

- ・スチレン単量体 82質量部
- ・エチルヘキシルアクリレート単量体 18質量部
- ・ジビニルベンゼン単量体0.1質量部
- ・シアン着色剤(C.I. ピグメントブルー 15) 6 質量部
- ・酸化ポリエチレン樹脂(分子量 3200、酸価 8) 5 質量部
- ・例示化合物(1) 2 質量部。

【0271】

次に、上記で得られた重合性単量体組成物を、先に調製した水系分散媒体中に投入し、回転数 10,000 rpm を維持しつつ造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、65℃ で3時間反応させた後、80℃ で6時間重合させて重合反応を終了した。反応終了後、懸濁液を冷却し、酸を加えて難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解した後、濾過、水洗、乾燥して青色重合粒子(1)を得た。得られた青色重合粒子(1)のコールターカウンターマルチサイザー(コールター社製)を用いて測定した粒度は、重量平均粒径 $6.8\mu\text{m}$ で、微粉量(個数分布における $3.17\mu\text{m}$ 以下の粒子の存在割合)は 5.1 個数%であった。

【0272】

上記で調製した青色重合粒子(1)100質量部に対して、流動向上剤としてヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET: $270\text{m}^2/\text{g}$)1.3質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して外添し、本実施例の青色トナー(1)とした。更に、この青色トナー(1)7質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径: $45\mu\text{m}$)93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系青色現像剤(1)を調製した。

【0273】

(実施例9~14)

例示化合物(1)の代わりに、例示化合物(2)~(7)を 2.0質量部使用する以外は実施例8と同様の方法で、実施例9~14の青色トナー(2)~(7)を得た。これらのトナーの特性を実施8と同様に測定し、その結果を表1に示した。また、これを用いて実施例8と同様に、2成分系青色現像剤(2)~(7)を得た。

【0274】

(比較例1)

例示化合物を使用しない点以外は実施例8と同様の方法により、比較例1の青色トナー(8)を得た。このトナーの特性を実施例8と同様に測定し、その結果を表1に示した。また、これを用いて実施例8と同様に、比較例1の2成分系青色現像剤(8)を得た。

【0275】

<評価>

上記実施例6~14で得られた2成分系青色現像剤(1)~(7)および比較例1で得られた2成分系青色現像剤(8)について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表1にまとめて示した。

【0276】

[帯電性]

◎:非常に良好($-20\mu\text{C/g}$ 以下)

○:良好($-19.9\sim-10.0\mu\text{C/g}$)

△:実用可($-9.9 \sim -5.0 \mu\text{C/g}$)
×:実用不可($-4.9 \mu\text{C/g}$ 以上)。

(実施例15～実施例21)

例示化合物(1)から(7)を 2.0質量部を用い、シアン着色剤の代わりにイエロー着色剤(ハンザイエローG)を使用する以外は、実施例8と同様の方法により、実施例15～21のイエロートナー(1)から(7)をそれぞれ得た。これらのトナーの特性を実施例3と同様に測定し、その結果を表1にまとめて示した。また、これを用いて実施例8と同様に、2成分系イエロー現像剤(1)から(7)を得た。

【0277】

(比較例2)

例示化合物を使用しない点およびシアン着色剤の代わりにイエロー着色剤(ハンザイエローG)を使用する点以外は実施例8と同様の方法により、比較例2のイエロートナー(8)を得た。このトナーの特性を実施例8と同様に測定し、その結果を表1にまとめて示した。また、これを用いて実施例8と同様に、比較例2の2成分系イエロー現像剤(8)を得た。

【0278】

<評価>

上記実施例15～21で得られた2成分系イエロー現像剤(1)から(7)と、比較例2で得られた2成分系イエロー現像剤(8)について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、実施例8～14と同様の基準で評価した。その結果を表1にまとめて示した。

【0279】

(実施例22～実施例28)

例示化合物(1)～(7)を 2.0質量部使用し、シアン着色剤の代わりにカーボンブラック(DBP吸油量 110ml/100g)を使用する以外は、実施例8と同様の方法により、実施例22～28の黒色トナー(1)から(7)をそれぞれ得た。これらのトナーの特性を実施例8と同様に測定し、その結果を表1にまとめて示した。また、これを用いて実施例8と同様に、2成分系黒色現像剤(1)から(7)を得た。

【0280】

(比較例3)

例示化合物を使用しない点およびシアン着色剤の代わりにカーボンブラック(DBP吸油量 110ml/100g)を使用する点以外は実施例8と同様の方法により、比較例3の黒色トナー(8)を得た。このトナーの特性を実施例8と同様に測定し、その結果を表1にまとめて示した。また、これを用いて実施例8と同様に、比較例3の2成分系黒色現像剤(8)を得た。

【0281】

<評価>

上記実施例22～28で得られた2成分系黒色現像剤(1)から(7)と、比較例3で得られた2成分系黒色現像剤(8)について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、実施例8～14と同様の基準で評価した。その結果を表1にまとめて示した。

【0282】

【表1】

表1 各色トナーの粒度分布と帯電性

実施例	表示化合物番号	トナー番号:	粒度分布		帯電性			
			重量平均粒径(μm)	微粉量(個数%)	常温常湿(Q/M)		高温高湿(Q/M)	
					10秒 攪拌	300秒 攪拌	10秒 攪拌	300秒 攪拌
8	1	青1	6.8	5.1	◎	◎	◎	◎
9	2	青2	6.9	5.4	◎	◎	◎	◎
10	3	青3	6.8	5.2	◎	◎	◎	◎
11	4	青4	7.0	5.0	◎	◎	◎	◎
12	5	青5	6.8	4.8	◎	◎	◎	◎
13	6	青6	6.7	4.7	◎	◎	◎	◎
14	7	青7	6.9	5.0	◎	◎	◎	◎
15	1	黄1	7.0	5.6	◎	◎	◎	◎
16	2	黄2	6.9	5.4	◎	◎	◎	◎
17	3	黄3	6.8	5.5	◎	◎	◎	◎
18	4	黄4	6.8	5.4	◎	◎	◎	◎
19	5	黄5	7.1	5.7	◎	◎	◎	◎
20	6	黄6	6.9	4.9	◎	◎	◎	◎
21	7	黄7	7.0	5.2	◎	◎	◎	◎
22	1	黒1	7.1	5.5	◎	◎	◎	◎
23	2	黒2	7.0	5.5	◎	◎	◎	◎
24	3	黒3	6.8	5.3	◎	◎	◎	◎
25	4	黒4	6.9	5.5	◎	◎	◎	◎
26	5	黒5	7.1	5.4	◎	◎	◎	◎
27	6	黒6	6.7	4.8	◎	◎	◎	◎
28	7	黒7	6.8	4.9	◎	◎	◎	◎
比較例1	-	青8	7.0	5.2	×	×	×	×
比較例2	-	黄8	7.2	4.9	×	×	×	×
比較例3	-	黒8	6.9	5.3	×	△	×	△

【0283】

(実施例29)

- ・ スチレン-ブチルアクリレート共重合樹脂(ガラス転移温度 70℃)100質量部
- ・ マゼンタ顔料(C.I.ピグメントレッド 114)5質量部
- ・ 例示化合物(1)2質量部

上記組成を混合し、二軸エクストルーダー(L/D = 30)で熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した後に分級して、粉碎法によってマゼンタ着色粒子(9)を得た。このマゼンタ着色粒子(9)の粒度は、重量平均粒径 7.0 μm 、微粉量は5.3個数%であった。

【0284】

このマゼンタ着色粒子(9)100質量部に対して、流動向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET: 250m²/g)1.5質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本実施例のマゼンタトナー(9)を得た。更に、得られたマゼンタトナー(9)7質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径: 45 μm)93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系マゼンタ現像剤(9)を調製した。

【0285】

(実施例30~35)

例示化合物(1)の代わりに、例示化合物(2)~(7)を2.0質量部使用する以外は実施例29と同様の方法で、実施例30~35のマゼンタトナー(2)~(7)を得た。これらのトナー

の特性を実施例 8 と同様に測定し、その結果を表 2 に示した。また、これを用いて実施例 29 と同様に、2 成分系マゼンタ現像剤(2)～(5)を得た。

【0286】

(比較例 4)

例示化合物を使用しない点以外は実施例 29 と同様の方法により、比較例 4 のマゼンタトナー(16)を得た。このトナーの特性を実施例 8 と同様に測定し、その結果を表 2 にまとめて示した。また、これを用いて実施例 29 と同様に、比較例 4 の 2 成分系マゼンタ現像剤(16)を得た。

【0287】

<評価>

上記実施例 29～35 で得られた 2 成分系マゼンタ現像剤(9)から(15)と、比較例 4 で得られた 2 成分系マゼンタ現像剤(16)について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び 300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2 成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第 2 位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表 2 にまとめて示した。

【0288】

[帯電性]

◎:非常に良好($-20\mu\text{C/g}$ 以下)

○:良好($-19.9\sim-10.0\mu\text{C/g}$)

△:実用可($-9.9\sim-5.0\mu\text{C/g}$)

×:実用不可($-4.9\mu\text{C/g}$ 以上)。

【0289】

(実施例 36～42)

例示化合物(1)～(7)を 2.0質量部使用し、マゼンタ顔料の代わりにカーボンブラック(DBP吸油量 110ml/100g)を使用する以外は、実施例 29 と同様の方法により、実施例 26～30の黒色トナー(9)～(15)をそれぞれ得た。これらのトナーの特性を実施例 6 と同様に測定し、その結果を表 2 にまとめて示した。また、これを用いて実施例 29 と同様に、2 成分系黒色現像剤(9)～(15)を得た。

【0290】

(比較例 5)

例示化合物を使用しない点およびマゼンタ顔料の代わりにカーボンブラック(DBP吸油量 110ml/100g)を使用する点以外は実施例 29 と同様の方法により、比較例 5 の黒色トナー(16)を得た。このトナーの特性を実施例 8 と同様に測定し、その結果を表 2 にまとめて示した。また、これを用いて実施例 29 と同様に、比較例 5 の 2 成分系黒色現像剤(16)を得た。

【0291】

<評価>

上記実施例 36～40 で得られた 2 成分系黒色現像剤(9)～(15)と、比較例 5 で得られた 2 成分系黒色現像剤(16)について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び 300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2 成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第 2 位を四捨五入し、実施例 29～35 と同様の基準で評価した。その結果を表 2 にまとめて示した。

【0292】

【表2】

表2 各色トナーの粒度分布と帯電性

実施例	表示化合物番号	トナー番号:	粒度分布		帯電性			
			重量平均粒径(μm)	微粉量(個数%)	常温常湿(Q/M)		高温高湿(Q/M)	
					10秒 攪拌	300秒 攪拌	10秒 攪拌	300秒 攪拌
21	1	青9	6.8	5.2	◎	◎	◎	◎
22	2	青10	7.1	5.4	◎	◎	◎	◎
23	3	青11	6.7	5.3	◎	◎	◎	◎
24	4	青12	7.0	5.1	◎	◎	◎	◎
25	5	青13	7.1	5.5	◎	◎	◎	◎
26	6	青14	6.7	5.1	◎	◎	◎	◎
27	7	青15	6.9	5.4	◎	◎	◎	◎
28	1	黒9	7.1	5.3	◎	◎	◎	◎
29	2	黒10	7.0	5.3	◎	◎	◎	◎
30	3	黒11	6.9	5.1	◎	◎	◎	◎
31	4	黒12	7.2	5.5	◎	◎	◎	◎
32	5	黒13	7.1	5.5	◎	◎	◎	◎
33	6	黒14	7.0	5.0	◎	◎	◎	◎
34	7	黒15	6.8	4.9	◎	◎	◎	◎
比較例4	-	青16	7.1	5.1	×	×	×	×
比較例5	-	黒16	7.0	5.7	×	△	×	△

【0293】

(実施例43)

- ・ポリエステル樹脂 100質量部
- ・カーボンブラック(DBP吸油量 110ml/100g) 5質量部
- ・例示化合物(1) 2質量部

ポリエステル樹脂は次のようにして合成した。ビスフェノールAプロピレンオキシド 2モル付加物 751部、テレフタル酸 104部および無水トリメリット酸 167部、ジブチルチンオキシド 2部を触媒として重縮合し、軟化点 125℃のポリエステル樹脂を得た。

【0294】

上記組成を混合し、二軸エクストルuder(L/D=30)で熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した後に分級して、粉碎法によって黒色着色粒子(17)を得た。この黒色着色粒子(17)の粒度は、重量平均粒径 7.6 μm 、微粉量は 4.7個数%であった。

【0295】

この黒色着色粒子(17)100質量部に対して、流動向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET: 250 m^2/g)1.5質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本実施例の黒色トナー(17)を得た。更に、得られた黒色トナー(17) 7質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径: 44 μm)93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系黒色現像剤(17)を調製した。

【0296】

(実施例44~49)

例示化合物(1)の代わりに、例示化合物(2)~(7)を 2.0質量部使用する以外は実施例43と同様の方法で、実施例44~49の黒色トナー(18)~(23)を得た。これらのトナーの特性を実施例8と同様に測定し、その結果を表3に示した。また、これを用いて実施例43と同様に、2成分系黒色現像剤(18)~(23)を得た。

【0297】

(比較例6)

例示化合物を使用しない点以外は実施例43と同様の方法により、比較例6の黒色トナー(24)を得た。このトナーの特性を実施例8と同様に測定し、その結果を表6に示した。また、これを用いて実施例43と同様に、比較例6の2成分系黒色現像剤(24)を得た。

【0298】

<評価>

上記実施例43～49で得られた2成分系黒色現像剤(17)～(23)と、比較例6で得られた2成分系黒色現像剤(24)について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表3にまとめて示した。

【0299】

[帯電性]

◎:非常に良好($-20\mu\text{C/g}$ 以下)

○:良好($-19.9\sim-10.0\mu\text{C/g}$)

△:実用可($-9.9\sim-5.0\mu\text{C/g}$)

×:実用不可($-4.9\mu\text{C/g}$ 以上)

【0300】

【表3】

表3 各色トナーの粒度分布と帯電性

実施例	表示化合物番号	トナー番号:	粒度分布		帯電性			
			重量平均粒径(μm)	微粉量(個数%)	常温常湿(Q/M)		高温高湿(Q/M)	
					10秒攪拌	300秒攪拌	10秒攪拌	300秒攪拌
43	1	黒17	7.6	4.7	◎	◎	◎	◎
44	2	黒18	7.7	5.1	◎	◎	◎	◎
45	3	黒19	7.6	4.8	◎	◎	◎	◎
46	4	黒20	7.5	5.2	◎	◎	◎	◎
47	5	黒21	7.9	5.7	◎	◎	◎	◎
48	6	黒22	7.6	5.4	◎	◎	◎	◎
49	7	黒23	7.8	5.8	◎	◎	◎	◎
比較例6	-	黒24	7.5	4.9	×	△	×	△

【0301】

(実施例50～実施例76および比較例7～比較例12)

先ず、実施例50～実施例76および比較例7～比較例12の画像形成方法に用いた画像形成装置について説明する。図1は、本発明の実施例及び比較例の画像形成方法を実行するための画像形成装置断面の概略的説明図である。図1に示した感光体ドラム1は、基材1b上に有機光半導体を有する感光層1aを有し、矢印方向に回転するように構成されているが、感光体ドラム1に対向し、且つ該ドラムと接触回転している帯電部材である帯電ローラー2によって、その表面が約-600Vの表面電位に帯電されている。図1に示したように、帯電ローラー2は、芯金2bの上に導電性弾性層2aが被覆されて構成されている。

【0302】

次に、表面が帯電された感光体ドラム1に向けて露光3されるが、その際、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン・オフさせることで、露光部電位が-100V、暗部電位が-600Vの静電荷像が形成される。続いて、この感光体ドラム1上の静電荷像は、複数の現像装置4-1、4-2、4-3、4-4を用いて反転現像されて顕在化され、感光体ドラム1上トナー像が形成される。その際、現像剤として、実施例4～21および比較例1～6で得た2成分系現像剤をそれぞれ用い、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー又はブラックトナーでトナー画像を形成した。図2は、その際に用いた二成分現像剤用の各現像装置4の要部の拡大断面図である。

【0303】

次に、感光体ドラム1上のトナー像は、感光体ドラム1と接触回転している中間の転写体5上に転写される。この結果、中間の転写体5上には、四色の色重ね顕色像が形成される。感光体ドラム1上に転写されずに残った転写残トナーは、クリーナー部材8によって、残トナー容器9内に回収される。

【0304】

中間の転写体5は、図1に示したように、支持体としての芯金5bと、その上に積層された弾性層5aとで構成されている。本実施例においては、パイプ状の芯金5b上に、カーボンブラックを導電付与材料とし、ニトリル-ブタジエンラバー(NBR)中にこれを充分に分散させた弾性層5bがコーティングされた中間の転写体5を使用した。「JIS K-6301」に準拠して測定した弾性層5bの硬度は30度であり、体積抵抗値は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体ドラム1から中間の転写体5への転写に必要な転写電流は約 $5 \mu\text{A}$ であるが、これは、電源より+500Vを芯金5bに付与することで得られた。

【0305】

中間の転写体5上に形成された四色のトナーの色重ね顕色像は、転写ローラー7によって、紙等の被転写材に転写され、その後、加熱定着装置Hによって定着されて固定される。転写ローラー7は、その外径の直径が10mmの芯金7b上に、カーボンを導電性付与材料として、エチレン-プロピレン-ジエン系三次元共重合体(EPM)の発砲体中に該カーボンが充分な状態で分散したものがコーティングされた弾性層7aが形成されている。その体積固有抵抗値は、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、「JIS K-6301」に準拠して測定した硬度が35度の値を示すものを用いた。又、この転写ローラー7には電圧を印加して、 $15 \mu\text{A}$ の転写電流を流した。

【0306】

図1に示した装置では、加熱定着装置Hに、図1及び図2に示したようなオイル塗布機構のない熱ロール方式の定着装置を用いた。このとき、上部ローラー、下部ローラー共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用した。又、ローラーの直径は60mmであった。定着の際の定着温度を160℃とし、ニップ幅を7mmに設定した。尚、クリーニングによって回収された感光体ドラム1上の転写残トナーは、リユース機構により現像器に搬送し再使用した。

【0307】

<評価>

以上の条件で、常温常湿(25℃、60%RH)及び、高温高湿(30℃、80%RH)環境下、8枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度で、実施例8~49のトナーを使用して作製した2成分系現像剤と、比較例1~6のトナーを使用して作製した2成分系現像剤をそれぞれ使用し、逐次補給しながら、単色での間歇モード(即ち、一枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再起動時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード)でプリントアウト試験を行ない、得られたプリントアウト画像を下記の項目について評価した。評価結果を表4にまとめて示した。

【0308】

[プリントアウト画像評価]

1. 画像濃度

通常の複写機用普通紙($75\text{g}/\text{m}^2$)に、所定枚数のプリントアウトをして、初期の画像に対するプリント終了時における画像の画像濃度維持の程度により評価した。尚、画像濃度はマクベス反射濃度計(マクベス社製)を用い、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、評価に用いた。

【0309】

◎:優(終了時の画像濃度が1.40以上)

○:良(終了時の画像濃度が1.35以上 1.40未満)

△:可(終了時の画像濃度が1.00以上 1.35未満)

×:不可(終了時の画像濃度が1.00未満)。

【0310】

2. 画像カブリ

通常の複写機用普通紙(75g/m²)に所定枚数のプリントアウトをし、プリント終了時のベタ白画像により評価した。具体的には、下記のような方法で評価した。反射式濃度計(TOKYO DENSHOKU CO., LTD 社製 REFLECTOMETER ODEL TC-6DS)を用いて測定したプリント後の白地部反射濃度の最悪値をDs、プリント前の用紙の反射濃度平均値をDrとし、これらの値から(Ds-Dr)を求め、これをカブリ量とし、下記の基準で評価した。

◎:非常に良好(カブリ量が0%以上 1.5%未満)

○:良好(カブリ量が 1.5%以上 3.0%未満)

△:実用可(カブリ量が 3.0%以上 5.0%未満)

×:実用不可(カブリ量が 5.0%以上)。

【0311】

3. 転写性

通常の複写機用普通紙(75g/m²)に、黒ベタ画像を所定枚数プリントアウトし、プリント終了時の画像の画像抜け量を目視により観察し、下記の基準で評価した。

◎:非常に良好(殆ど発生せず)

○:良好(軽微)

△:実用可

×:実用不可。

【0312】

また、実施例50～実施例76および比較例7～比較例12で、5000枚画像出力を行ったときの感光ドラム及び中間転写体表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響(画像形成装置とのマッチング)を目視で評価したところ、実施例35～実施例76の2成分系現像剤を使用した系では、感光ドラム及び中間転写体表面の傷や、残留トナーの固着が全く確認できず、画像形成装置とのマッチングが非常に良好であった。一方、比較例7～12の2成分系現像剤を使用した系では、いずれも感光ドラム表面にトナーの固着が認められた。更に、比較例7～12の2成分系現像剤を使用した系では、中間転写体表面上にトナーの固着と表面傷が確認でき、画像上にも縦スジ状の画像欠陥を生じるといった、画像形成装置とのマッチングにおいて問題を生じた。

【0313】

【表 4】

表 4

実施例	2成分系 現像剤	常温常湿			高温高湿		
		画像濃度	画像カブリ	転写性	画像濃度	画像カブリ	転写性
50	青 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
51	青 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
52	青 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
53	青 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
54	青 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
55	青 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
56	青 7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
57	黄 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
58	黄 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
59	黒 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
60	黒 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
61	黒 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
62	黒 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
63	赤 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
64	赤 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
65	赤 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
66	赤 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
67	赤 7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
68	黒 9	◎	◎	◎	◎	◎	◎
69	黒 10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
70	黒 12	◎	◎	◎	◎	◎	◎
71	黒 14	◎	◎	◎	◎	◎	◎
72	黒 15	◎	◎	◎	◎	◎	◎
73	黒 17	◎	◎	◎	◎	◎	◎
74	黒 18	◎	◎	◎	◎	◎	◎
75	黒 19	◎	◎	◎	◎	◎	◎
76	黒 22	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 7	青 8	×	×	×	×	×	×
比較例 8	黄 8	×	×	×	×	×	×
比較例 9	黒 8	△	△	×	△	×	×
比較例 10	赤 8	△	△	×	△	×	×
比較例 11	黒 16	△	△	×	×	×	×
比較例 12	黒 24	△	△	×	△	×	×

【0314】

(実施例 77～実施例 91、比較例 13～比較例 15)

実施例 77～実施例 91、比較例 13～比較例 15 の画像形成方法の実施にあたっては、現像剤として、実施例 8～28 および比較例 1～3 で得たトナーをそれぞれ用いた。また、画像を形成する手段としては、図 3 に示したように、市販のレーザービームプリンター LBP-E X (キヤノン社製) にリユース機構を取り付けて改造し、再設定した画像形成装置を用いた。即ち、図 3 に示した画像形成装置では、転写後に感光体ドラム 20 上に残った未転写トナーを、該感光体ドラム 20 に当接しているクリーナー 21 の弾性ブレード 22 により掻き落とした後、クリーナーローラーによってクリーナー 21 内部へと送り、更にクリーナーリユース 23 を経て、搬送スクリュウを設けた供給用パイプ 24 によってホッパー 25 を介して現像器 26 に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムを取り付けられて

いる。

【0315】

図3に示した画像形成装置では、一次帯電ローラー 27 により、感光体ドラム 20 の表面の帯電がなされる。一次帯電ローラー 27 には、ナイロン樹脂で被覆された、導電性カーボンが分散されたゴムローラー(直径 12mm、当接圧 50g/cm)を使用し、静電潜像担持体(感光体ドラム 20)上に、レーザー露光(600dpi、不図示)により、暗部電位 $V_D = -70$ V、明部電位 $V_L = -200$ V の静電潜像を形成した。トナー担持体として、その表面に、カーボンブラックが分散された樹脂がコートされている表面粗度 R_a が 1.1 を呈する現像スリーブ 28 を用いた。

【0316】

図4に、実施例77～実施例91、比較例13～比較例15 で用いた一成分現像剤用現像装置の要部の拡大断面図を示した。静電潜像を現像する条件としては、該現像スリーブ 28 の速度を、対向する感光ドラム 20 面の移動速度に対して 1.1倍の速さになるように設定し、更に、感光ドラム 20 と現像スリーブ 28 との間隔 α (S-D間)を $270\mu\text{m}$ とした。トナーの層厚規制部材としては、ウレタンゴム製プレート 29 を当接させて用いた。又、トナー画像を定着させる加熱定着装置の設定温度は 160°C とした。なお、定着装置は、図5及び図6に示した定着装置を用いた。

【0317】

以上のようにして、常温常湿(25°C 、60%RH)環境下、8枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度で、トナーを逐次補給しながら連続モード(即ち、現像器を休止させることなくトナーの消費を促進させるモード)で、3万枚までプリントアウトを行ない、得られたプリントアウト画像について画像濃度を測定し、その耐久について下記に示した基準で評価した。又、10,000枚目の画像を観察し、画像カブリについて下記の基準で評価した。又、同時に、耐久試験後における画像形成装置を構成している各装置の様子を観察し、各装置と上記の各トナーとのマッチングについても評価した。以上の結果を表5にまとめて示した。

【0318】

[耐久時の画像濃度推移]

通常の複写機用普通紙($75\text{g}/\text{m}^2$)に、所定枚数のプリントアウトをして、初期の画像に対するプリント終了時における画像の画像濃度維持の程度により評価した。尚、画像濃度はマクベス反射濃度計(マクベス社製)を用い、原稿濃度が 0.00 の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、評価に用いた。

◎:優(終了時の画像濃度が 1.40以上)

○:良(終了時の画像濃度が 1.35以上 1.40未満)

△:可(終了時の画像濃度が 1.00以上 1.35未満)

×:不可(終了時の画像濃度が 1.00未満)。

【0319】

[画像カブリ]

通常の複写機用普通紙($75\text{g}/\text{m}^2$)に所定枚数のプリントアウトをし、プリント終了時のベタ白画像により評価した。具体的には、下記のような方法で評価した。反射式濃度計(TOKYO DENSHOKU CO., LTD 社製 REFLECTOMETER MODEL TC-6DS)を用いて測定したプリント後の白地部反射濃度の最悪値を D_s 、プリント前の用紙の反射濃度平均値を D_r とし、これらの値から $(D_s - D_r)$ を求め、これをカブリ量とし、下記の基準で評価した。

◎:非常に良好(カブリ量が 0%以上 1.5%未満)

○:良好(カブリ量が 1.5%以上 3.0%未満)

△:実用可(カブリ量が 3.0%以上 5.0%未満)

×:実用不可(カブリ量が 5.0%以上)

[画像形成装置マッチング評価]

1. 現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

◎: 非常に良好(未発生)

○: 良好(殆ど発生せず)

△: 実用可(固着があるが、画像への影響が少ない)

×: 実用不可(固着が多く、画像ムラを生じる)。

2. 感光ドラムとのマッチング

感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

◎: 非常に良好(未発生)

○: 良好(僅かに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)

△: 実用可(固着や傷があるが、画像への影響が少ない)

×: 実用不可(固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる)。

3. 定着装置とのマッチング

定着フィルム表面の様子を観察し、表面性及び残留トナーの固着状況の結果を総合平均化して、その耐久性を評価した。

【0320】

(1) 表面性

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や削れの発生の様子を目視で観察し、評価した。

◎: 非常に良好(未発生)

○: 良好(殆ど発生せず)

△: 実用可

×: 実用不可。

【0321】

(2) 残留トナーの固着状況

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の残留トナーの固着状況を目視で観察し、評価した。

◎: 非常に良好(未発生)

○: 良好(殆ど発生せず)

△: 実用可

×: 実用不可

【0322】

【表 5】

表 5

実施例	トナー	プリントアウト画像評価					各装置とのマッチング評価			
		耐久時の画像濃度推移				画像カブリ (1万枚)	現像 スリーブ	感光 ドラム	定着装置	
		初期	千枚	1万枚	3万枚				表面性	トナー固着
77	青1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
78	青2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
79	青4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
80	青6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
81	黄1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
82	黄2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
83	黄3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
84	黄4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
85	黄5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
86	黄6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
87	黄7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
88	黒1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
89	黒2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
90	黒5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
91	黒6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例13	青8	△	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例14	黄8	△	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例15	黒8	○	△	×	×	×	×	×	×	×

【0323】

(実施例92)

図3の画像形成装置のトナーリユース機構を取り外し、プリントアウト速度を16枚(A4サイズ)/分とした以外は実施例77と同様にし、実施例8の青色トナー(1)を逐次補給しながら連続モード(即ち、現像器を休止させることなく、トナーの消費を促進させるモード)でプリントアウト試験を行った。得られたプリントアウト画像評価ならびに用いた画像評価装置とのマッチングを実施例77～実施例91、比較例13～比較例15と同様の項目について評価した。その結果、いずれの項目についても良好な結果が得られた。

【0324】

(実施例93～95)

トナーの種類を実施例8の青色トナー(1)から実施例9、11、13の青色トナー(2)、(4)、(6)に変更し、実施例92と同様の方法で評価を行ったところ、いずれの項目についても良好な結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0325】

【図1】実施例50～実施例76 および比較例7～比較例12 に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】実施例50～実施例76および比較例7～比較例12 に用いた二成分現像剤用の現像装置の要部の断面図である。

【図3】実施例77～実施例91、比較例13～比較例15 に用いたトナーのリユース機構を有する画像形成装置の概略的説明図である。

【図4】実施例77～実施例91、比較例13～比較例15 に用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の断面図である。

【図5】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

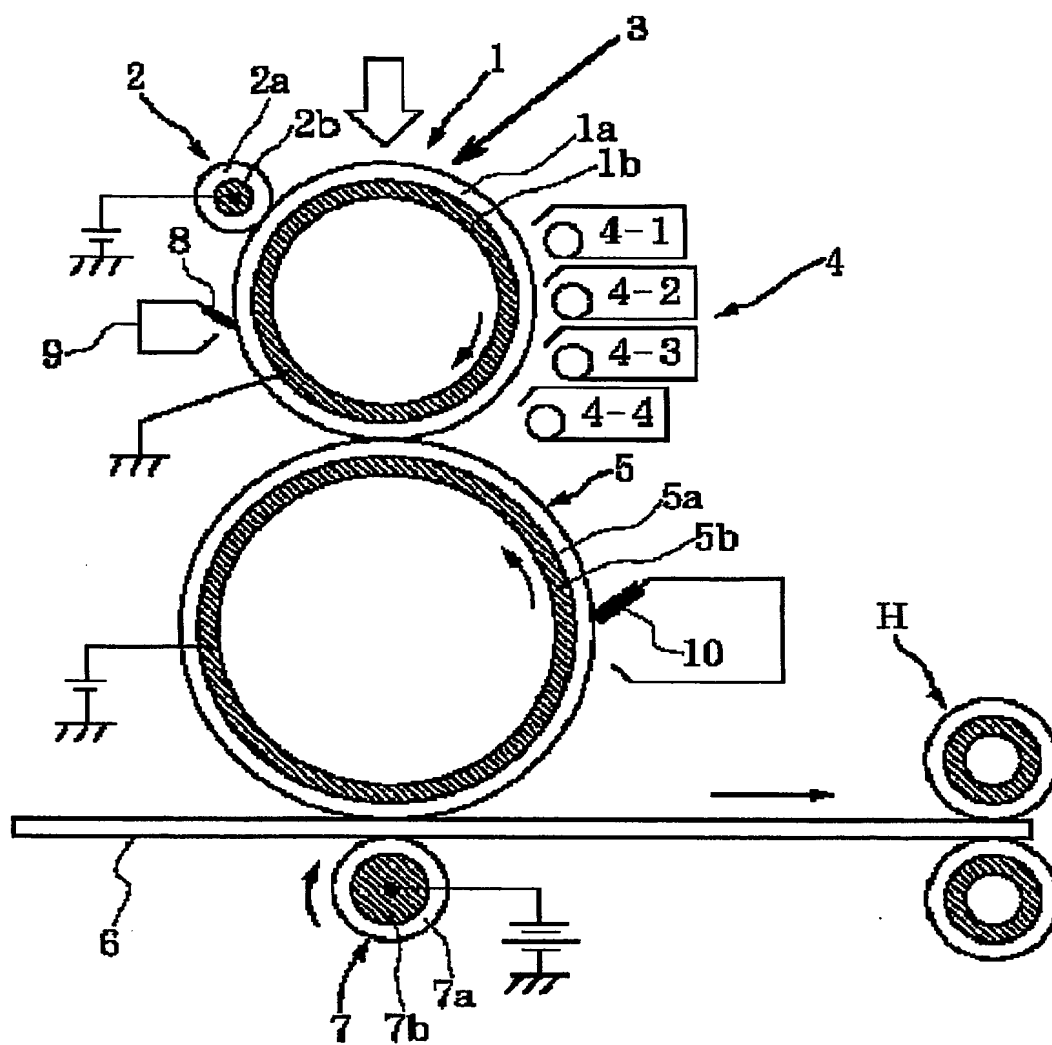
【図6】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大断面図である。

【図 7】 トナーの帯電量を測定するブローオフ帯電量測定装置を示す模式図である。
【符号の説明】

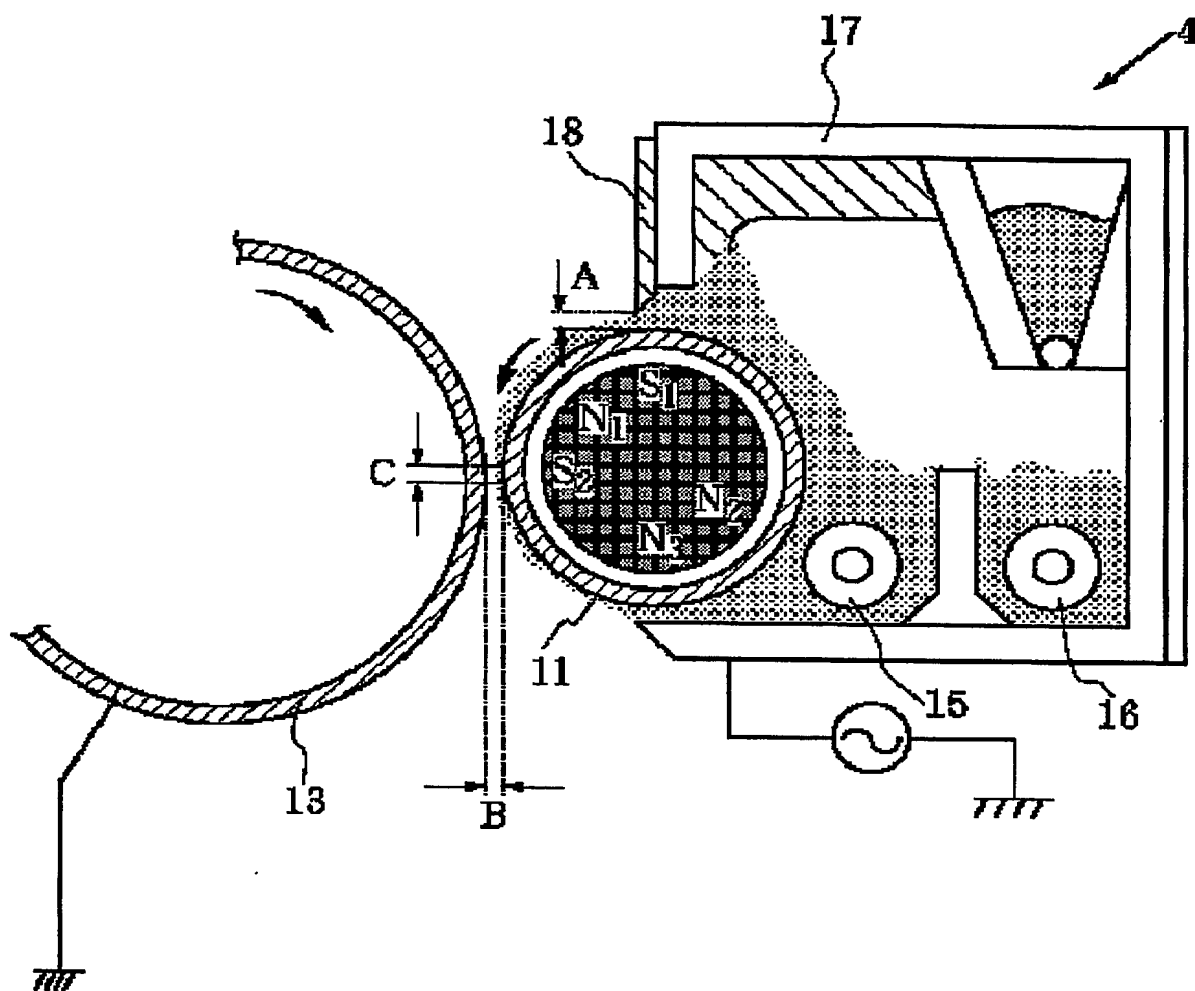
【 0 3 2 6 】

- 1、20 :感光体(静電潜像担持体)
- 2、27 :帯電ローラー
- 3 :露光
- 4、26 :現像装置(4-1、4-2、4-3、4-4)
- 5 :中間の転写体
- 6 :被転写材
- 7 :転写ローラー
- 13 :感光体ドラム
- 11、28 :現像剤担持体
- 30 :ステー
- 31 :加熱体
- 31a :ヒーター基板
- 31b :発熱体
- 31c :表面保護層
- 31d :検温素子
- 32 :定着フィルム
- 33 :加熱ローラー
- 34 :コイルばね
- 35 :フィルム端部規制フランジ
- 36 :給電コネクター
- 37 :絶縁部材
- 38 :入口ガイド
- 39 :出口ガイド(分離ガイド)
- 43 :スクリーン
- 45 :真空計
- 47 :吸引口
- 49 :電位計

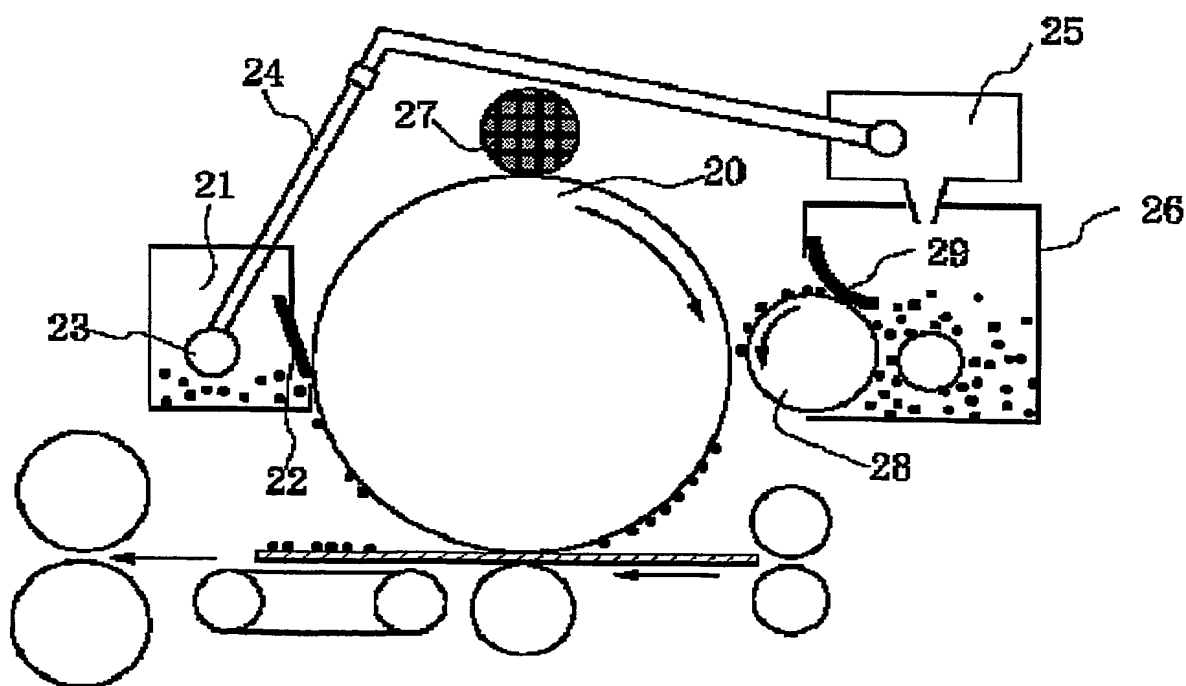
【書類名】 図面
【図 1】



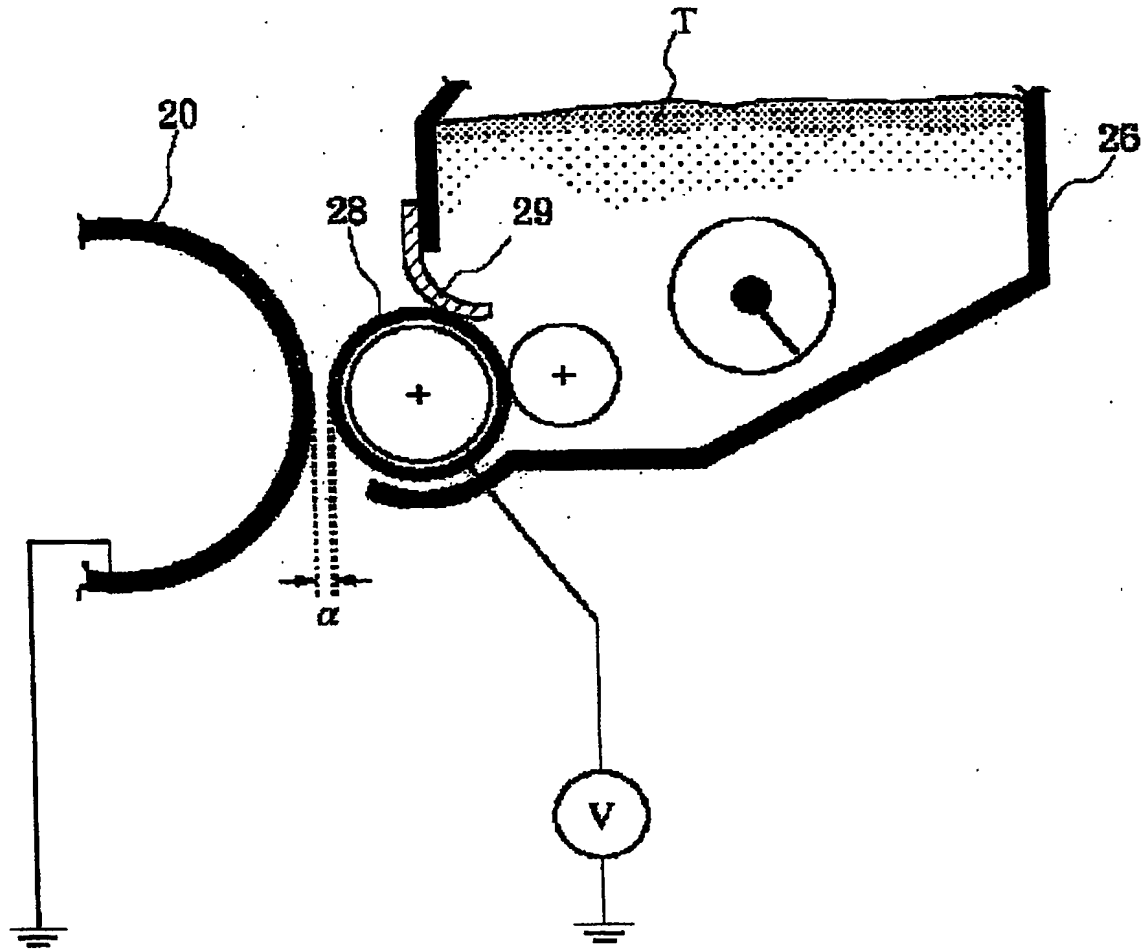
【図 2】



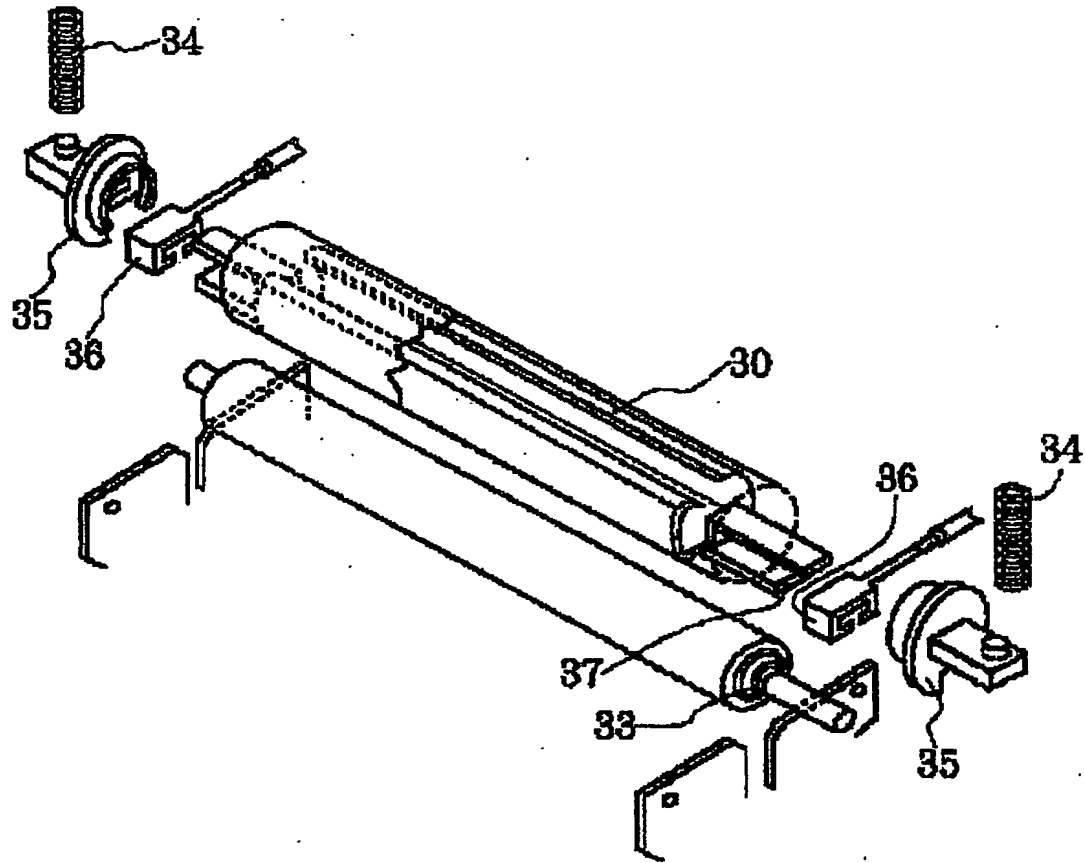
【図 3】



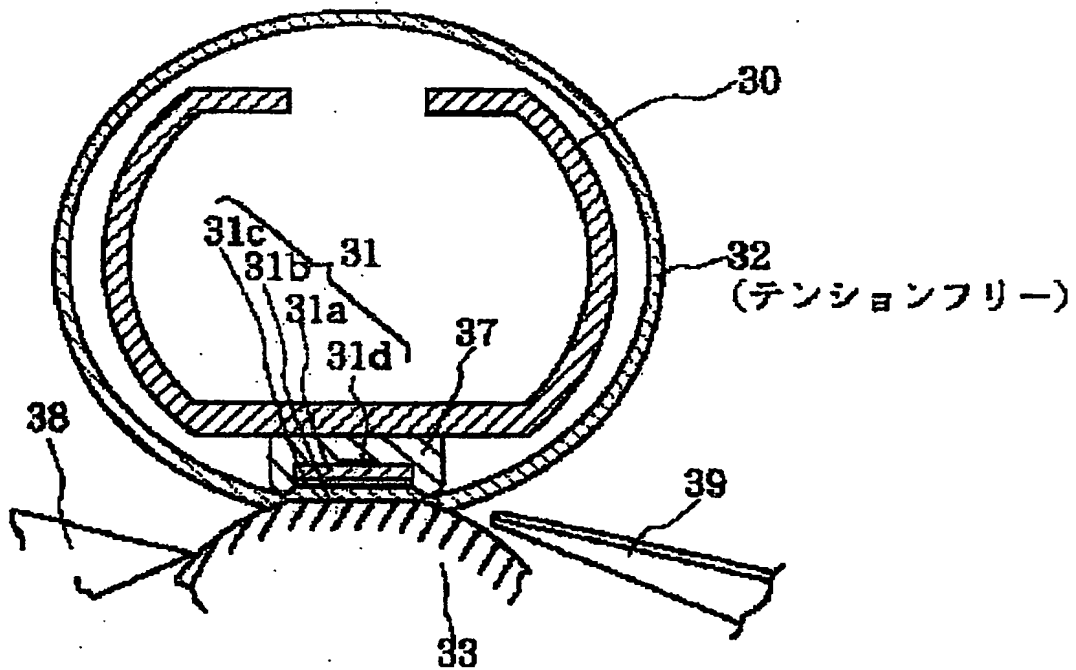
【図 4】



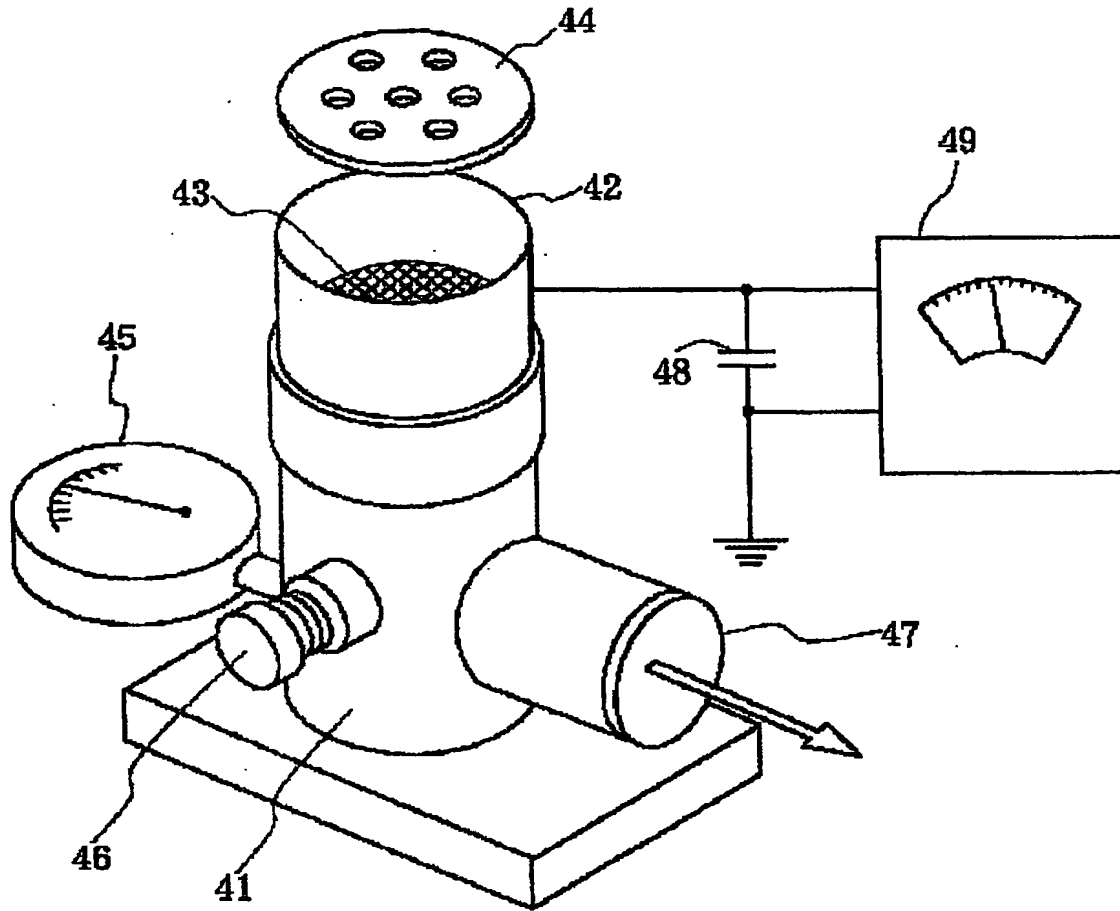
【図 5】



【図 6】



【図 7】



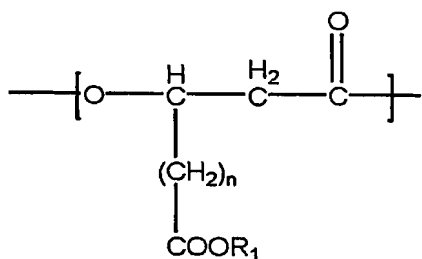
【書類名】要約書

【要約】

【課題】環境の保全等への寄与がより高く、かつ高性能(高帯電量、帯電の立ち上がりが早い、経時安定性に優れる、環境安定性が高い)で分散性の改良された負帯電性の荷電制御剤、該荷電制御剤を含有してなるトナーバインダー、該荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナー、さらには該静電荷像現像トナーを用いた画像形成方法ならびに画像形成装置を提供する。

【解決手段】化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- ω -カルボキシアルカン酸ユニットのうちの少なくとも1種類のユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを含有してなる粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤、該荷電制御剤を含んでなるトナーバインダー、静電荷像現像トナー、それらを使用する画像形成方法ならびに装置。

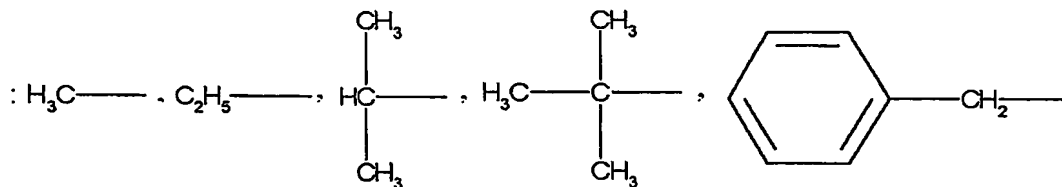
【化1】



$$n = 1-8 \quad (1)$$

(nは整数; R₁は、H、NaまたはKまたは

【化2】



である; 複数のユニットが存在する場合、nおよびR₁は、ユニット毎に異なってもよい。)

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-356962
受付番号	50301722249
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 15 年 10 月 21 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100123788
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 20 号 第 16 興和ビル 8 階 わかば国際特許事務所
【氏名又は名称】	宮崎 昭夫

【選任した代理人】

【識別番号】	100088328
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 20 号 第 16 興和ビル 8 階
【氏名又は名称】	金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】	100106297
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 20 号 第 16 興和ビル 8 階 若林国際特許事務所
【氏名又は名称】	伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】	100106138
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 20 号 第 16 興和ビル 8 階
【氏名又は名称】	石橋 政幸

特願 2 0 0 3 - 3 5 6 9 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

新規登録

住 所
氏 名

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
キヤノン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.